



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**KORELACE CHARAKTERISTICKÝCH
SIGNÁLŮ LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU**

CORRELATION OF CHARACTERISTIC SIGNALS OF LASER INDUCED
BREAKDOWN SPECTROSCOPY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Vanda Terschová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Pořízka, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Studentka: **Bc. Vanda Terschová**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Přesná mechanika a optika
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Pořízka, Ph.D.**
Akademický rok: 2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č. 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Korelace charakteristických signálů laserem buzeného plazmatu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Metoda spektroskopie laserem buzeného plazmatu je vhodnou alternativou pro charakterizaci materiálu, zejména kvalitativní prvkové analýzy. Samotný proces analýzy a získaná spektroskopická data vykazují nižší stabilitu a opakovatelnost. Tento fakt je pak předmětem diplomové práce, jejíž cílem je snížení fluktuace a chyby měření. Přesnost a stabilita prvkové analýzy je výsledkem komplexního procesu laserové ablace, která závisí na mnoha experimentálních parametrech a fyzikálně-chemických vlastnostech vzorku. Snížení fluktuace je intenzivně studováno z pohledu možné standardizace spektroskopického signálu a dalších hodnot vystupujících v samotné ablaci a formování plazmatu (energie pulzu a průměr svazku, rozměry kráteru, akustický a optický signál, atd.). Pro precizní standardizaci signálu je pak nutné jednotlivé charakteristické signály sjednotit, korelovat a zvážit jejich vzájemnou provázanost.

Cíle diplomové práce:

1. Rešerše současné literatury věnující se standardizaci signálu laserem buzeného plazmatu.
2. Návrh experimentu, LIBS analýza a zpracování dat.
3. Korelace jednotlivých charakteristických signálů.

Seznam doporučené literatury:

MIZIOLEK, A. W., PALLESCI, V. a SCHECHTER, I. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. 1. vydání. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. ISBN 978-051-1541-261.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku
2020/21

V Brně, dne

L. S.

.....
prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.

ředitel ústavu

.....
doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.

děkan fakulty

ABSTRAKT

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS) je rychlá analytická metoda, která se používá pro určení kvalitativního i kvantitativního složení zkoumaného vzorku na základě detekce emisního záření vzniklého laserem buzeného plazmatu. Přesnost a stabilita samotného měření je ovlivněna několika parametry experimentu (například stabilitou laseru, fyzikálními a chemickými vlastnostmi vzorku, jeho homogenitou apod.), které se ne vždy dají úplně eliminovat. Z tohoto důvodu se optimalizují postupy pro detekci a zpracování signálu, které by mohly zlepšit kvalitu této analýzy.

Diplomová práce se tedy zabývá rešerší současné literatury na standardizaci signálu laserem buzeného plazmatu a následnou možností použít pro tento účel akustický signál. Za tímto účelem bylo provedeno základní měření a následně bylo ověřeno, jestli akustický signál koreluje s emisním signálem.

V teoretické části jsou na začátku obecně shrnuty ostatní spektroskopické metody, dále je už práce zaměřena na popis metody LIBS, možné způsoby analýzy, standardizace emisního signálu a jejich rešerše.

V experimentální části je popsána studie akustického signálu, která probíhala v rámci této diplomové práce. Na jejím začátku jsou uvedeny výsledky ze základního měření na vzorcích oceli a mosazi, které pomohly pro optimalizaci experimentálního nastavení a lepšího pochopení zvukového signálu, který vzniká při ablaci. Poté následují výsledky získané z měření akustického signálu na vzorcích se stejným složením, ale rozdílnou tvrdostí. Na závěr je experimentální část zakončena uvedením korelace akustického signálu s emisním.

KLÍČOVÁ SLOVA

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu, plazma, standardizace signálu, morfologie kráteru, morfologie plazmatu, akustický signál, korelace.

ABSTRACT

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a fast analytical method. This spectroscopic method is used to provide a qualitative and quantitative analysis of a sample. The analysis is carried out by detecting the emission radiation of the generated plasma. The accuracy and stability of the measurement is affected by several parameters, such as stability of the laser, physical and chemical properties of the sample, its homogeneity and others, that can not always be eliminated. For this reason, ways of detection and subsequent signal processing are being optimized, which could improve the quality of this analysis.

This diploma thesis is focused on a research of the literature on the standardization of laser-induced plasma signal and the possibility of using an acoustic signal for this purpose. For this reason, a basic experiments were carried out and then it was verified if the acoustic signal correlates with the emission signal.

In the theoretical part at the beginning other spectroscopic methods are summarised. Then the work is focused on the description of the LIBS method, possible ways of the analysis, standardization of emission signals and its review in the literature.

The experimental part is aimed at the study of the acoustic signal that was performed in the framework of this study. At the beginning, there are introduced results of the basic measurements on steel and brass samples. These results were important for an optimization of the experiment. The following section shows the results obtained from the measurements of the acoustic signal on the samples with the same chemical composition but different hardness. At the end the correlation between the acoustic and emission signals is discussed.

KEY WORDS

Laser-induced breakdown spectroscopy, plasma, standardization of signals, crater morphology, plasma morphology, acoustic signal, correlation.

TERSCHOVÁ, Vanda. *Korelace charakteristických signálů laserem buzeného plazmatu*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131985>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Pavel Pořízka.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem svoji diplomovou práci na téma „Korelace charakteristických signálů laserem buzeného plazmatu“ vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

V Modřicích, dne 20.5.2020

.....

Bc. Vanda Terschová

PODĚKOVÁNÍ

Touto cestou bych ráda poděkovala vedoucímu mé diplomové práce Ing. Pavlovi Pořízkovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady. Velké poděkování patří také Ing. Jakubovi Buday za poskytnutí konzultací, cenných rad při psaní práce i provádění experimentu a v neposlední řadě za obrovskou trpělivost. Dále bych ráda poděkovala své rodině za jejich podporu a trpělivost při celém studiu.

Obsah

Úvod.....	1
1. Spektroskopie	3
1.1. Princip	3
1.2. Metody	4
1.2.1. Optická spektroskopie.....	5
1.2.2. Hmotnostní spektrometrie.....	10
2. LIBS	11
2.1. Princip LIBS metody.....	11
2.2. Složení LIBS aparatury	13
2.3. Plazma	14
2.3.1. Vznik a vývoj.....	14
2.3.2. Vlastnosti	17
3. Analýza dat	25
3.1. Kvalitativní analýza	25
3.2. Kvantitativní analýza	26
3.3. Limit detekce.....	27
4. Standardizace signálu	29
4.1. Vnitřní standardizace	29
4.2. Vnější standardizace.....	31
4.2.1. Morfologie kráteru	31
4.2.2. Morfologie plazmatu.....	34
4.2.3. Akustický signál	38
5. Experimentální část práce.....	41
5.1. Experimentální sestava.....	41
5.2. Emisní signál měřených vzorků	42
5.3. Akustický signál.....	45
5.3.1. Frekvenční a časové spektrum	45
5.3.2. Chování akustického signálu se změnou experimentálního nastavení	49
5.3.3. Studie vztahu mezi průměrem kráteru a akustickou intenzitou	54
5.3.4. Frekvenční a časové spektrum vzorků s různou tvrdostí	57
5.4. Korelace akustického a emisního signálu vzorků s různou tvrdostí	60

5.5. Výsledky	65
Závěr.....	67
Seznam zkratek, symbolů a veličin	73

Úvod

Studium prvkového složení různých vzorků, předmětů nebo materiálů je nedílnou součástí mnoha vědních, ale i technických oborů. Na základě znalosti materiálového složení lze zkoumané vzorky popsat, určit jejich fyzikální a chemické vlastnosti nebo dokonce i stáří vzorku. Takových analýz se využívá v oblasti medicíny (např. při zkoumání rakovinových buněk a vlivu léčiv), farmakologii (složení léčiv), biologii (výzkum toxicity), geologii (studium hornin), archeologii a mnoha dalších.

Materiálovou analýzu lze provádět různými metodami. Jednou z nich je metoda spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS). Technologie LIBS se v dnešní době hojně využívá, neboť přináší řadu výhod. Jednou z výhod je použití této metody pro určení kvalitativního i kvantitativního složení vzorků, provedení analýzy povrchů, hloubkového profilování a mapování. Další výhodou je možnost analýzy vzorků všech skupenství v jakémkoliv prostředí, dokonce i bez předchozí úpravy. Navíc lze upravenou instrumentaci LIBS použít i v mimo laboratorních podmínkách pro dálkovou analýzu, která přináší výhodu při analýze špatně dostupného nebo nebezpečného terénu. Díky možnosti dálkové analýzy se tato technologie používá i při výzkumu na planetě Mars.

Nevýhodou této metody je, že přesnost kvantitativní analýzy je snížena kolísáním emisního signálu mezi jednotlivými měřeními. Kolísání je způsobeno mnoha faktory, například fluktuací energie laseru, fyzikálními a chemickými vlastnostmi vzorku (tzv. matričním jevem) anebo nastavením experimentu. Stabilitu LIBS dat, a tím i přesnost analýzy, je možné zlepšit korekcí pomocí referenčního signálu. Aby došlo ke zlepšení, musí zvolený referenční signál korelovat s emisním signálem. Studium volby referenčního signálu vhodného pro korelaci a samotný způsob korelace je poměrně novodobou problematikou, kterou řeší mnoho odborníků. V dřívější době proběhlo několik studií na korelaci pomocí vnitřní standardizace, ale její použití má svá omezení, a to především při analýze nehomogenních vzorků. Z tohoto důvodu se začaly provádět studie na standardizaci pomocí vnějších signálů, jako jsou parametry kráteru, parametry plazmatu anebo akustický signál.

Tato práce se zabývá standardizací pomocí akustického signálu, který je zatím největší neznámou. Doposud proběhlo pouze pár studií zkoumajících chování

akustického signálu, jeho korelaci s emisním signálem a způsob korelace. V případě detailního prozkoumání a úspěšné korelaci by tento způsob velmi přispěl například při výzkumu povrchu Marsu a jeho povětrnostních podmínek.

Obsah práce je rozdělen do dvou hlavních celků, teoretické a experimentální části. V teoretické části je obecně popsán princip spektroskopie a jednotlivých spektroskopických metod. Dále už je teoretická část zaměřena na popis metody LIBS a možné způsoby její analýzy. Poslední část teorie je věnována možným způsobům standardizace emisního signálu a jejich řešerší. V experimentální části je popsán výzkum realizovaný v laboratoři LIBS na ÚFI VUT. Na jeho začátku jsou sledovány změny akustického signálu se změnami experimentálního nastavení, které nám určují, za jakého nastavení by mělo probíhat další měření. Následně probíhala studie na možné korelace akustického signálu s jinými signály.

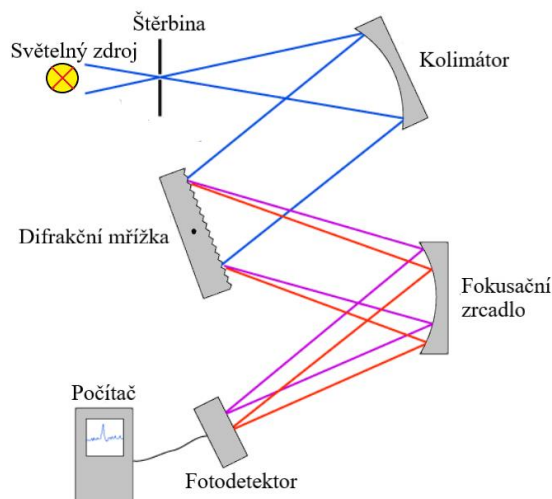
1. Spektroskopie

Spektroskopie je odvětví fyziky zabývající se interakcí záření se zkoumanou látkou, při které dochází k absorbování nebo emitování záření. Velikost intenzity absorpce či emise záření zkoumané látky je ovlivňována mnoha faktory, například vlnovou délkou, intenzitou a délkou pulzu interagujícího záření, dále atomární strukturou látky a okolními podmínkami, za kterých probíhá měření. Na základě velikosti této absorpce nebo emise získáme spektrum, které nese informace o jednotlivých přechodech energetických hladin. Získané spektrum je charakteristické pro každý prvek a umožňuje nám tak provést analýzu vzorků [1, 2, 3].

Spektroskopie našla své uplatnění v mnoha oborech. V závislosti na druhu záření a jeho vlnové délce se analyzují různé vzorky od biologických preparátů až po těžké kovy. První spektroskopické metody využívaly viditelné světlo, ale v dnešní době se používají i jiné druhy záření. Jednotlivým spektroskopickým metodám a jejich dělení se věnuje kapitola 2.2. [1, 4].

1.1. Princip

Jedním z hlavních komponentů sestavy, na kterém se provádí spektroskopické měření, je spektroskop. Hlavní úkolem spektroskopu je rozdělit dopadající záření na jednotlivé monochromatické svazky. Rozkladu světla je dosaženo pomocí disperzního prvku, kterým může být optický hranol nebo v dnešní době více využívaná difrakční mřížka. Dále sestava spektroskopu obsahuje optickou soustavu, která slouží pro zaostření a kolimaci paprsků. Optická soustava se skládá ze štěrbin, kolimátoru a fokusační čočky nebo zrcadla. Vstupní štěrbina eliminuje svazek paprsků vycházejících ze světelného zdroje a je umístěna v předmětové ohniskové rovině kolimátoru. Z tohoto důvodu se paprsky dopadající na kolimátor dále šíří rovnoběžně s optickou osou a dopadají na disperzní člen. Po dopadu světla na disperzní prvek dochází k jeho rozptylu. Rozptýlené paprsky jsou dále zobrazovací čočkou zaostřovány na stínítko nebo fotodetektor, který leží v ohniskové rovině zobrazovací čočky. Jednoduché schéma spektrometru popsaného výše je zobrazeno na obr. 1 [5, 6].

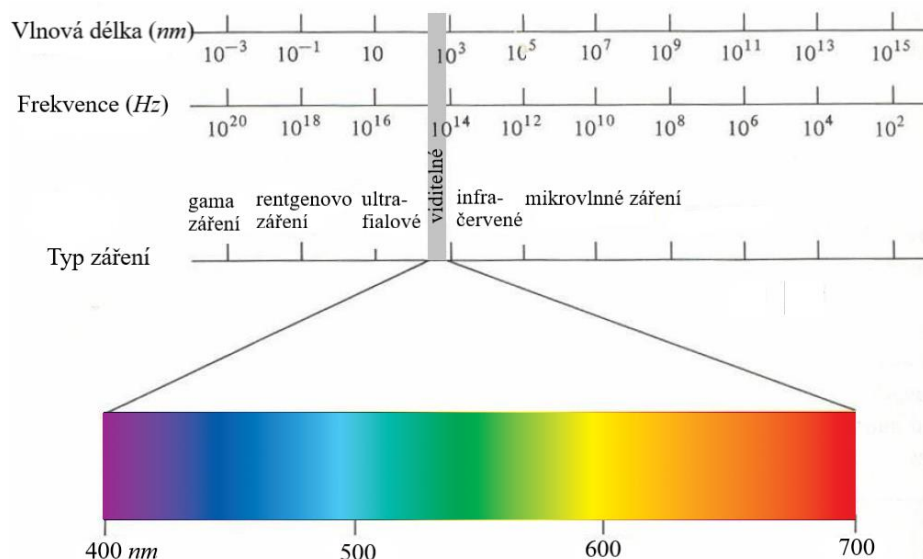


Obr. 1: Schéma jednoduchého spektrografu. Převzato a upraveno z [7].

Pokud se spektrum promítá na stínítko, hovoříme o spektroskopu a jedná se o subjektivní pozorování. V případě projekce na fotodetektor hovoříme o spektrografu, zde se jedná o objektivní pozorování, protože dochází k trvalému zaznamenání spektra v reálném čase do grafu. Jako fotodetektor se v dnešní době používají kamery, a to buď CCD, anebo častěji používané iCCD. Výhodou iCCD je zesilovač před čipem, díky kterému lze snímat velmi krátké časové úseky, navíc mají vyšší citlivost a velmi malý šum. Další možností jsou EMCCD čipy nebo sCMOS čipy, které v dnešní době konkurují iCCD [5, 6].

1.2. Metody

Spektroskopické metody lze dělit podle více kritérií, kterými může být typ interakce záření s hmotou, velikost vlnové délky záření zdroje, charakter spektra nebo druh použité sondy. V této práci jsou metody rozděleny do dvou hlavních podkapitol: optická spektroskopie a hmotnostní spektrometrie. Optická spektroskopie je dále dělena dle interakce záření s hmotou a velikosti vlnové délky záření zdroje. Rozsah vlnových délek pro jednotlivá záření je na obr. 2 [1, 8].



Obr. 2: Elektromagnetické spektrum se škálou vlnových délek. Převzato a upraveno z [9].

1.2.1. Optická spektroskopie

Optická spektroskopie je založená na interakci elektromagnetického záření s hmotou. Podle způsobu interakce záření se vzorkem lze metody optické spektroskopie rozlišit na absorpční, emisní a rozptylové. Dále ji lze rozdělit na molekulovou a atomovou v závislosti na úrovni interakce. V případě atomové emisní spektroskopie obsahuje získané spektrum pouze informace o změně energetických hladin. Při interakci záření na úrovni molekul ovlivňují spektrum navíc rotační a vibrační stavy molekul.

1.2.1.1. Absorpční metody

Při absorpčních spektroskopických metodách dochází k absorpci záření o určité vlnové délce vzorkem. Z důvodu absorpce dochází k přechodu energetické hladiny do vyššího stavu, ochuzení odraženého nebo transmitovaného paprsku o pohlcenou energii a zároveň k poklesu intenzity záření, které prochází nebo se odráží. U absorpčních metod se využívají vlnové délky z oblasti infračerveného, viditelného a ultrafialového záření [8].

U infračervené spektroskopie (IR) se využívá k interakci s látkou elektromagnetické záření o vlnové délce v rozmezí 1-1000 μm . Energie tohoto záření je nízká, proto nedochází k excitaci elektronů, ale pouze ke změně rotačních a vibračních stavů molekul. Podmínkou absorpce záření látkou, a tím změnou

rotačně-vibračních stavů, je změna dipólového momentu molekul. Výstupem měření je pásové vibrační spektrum [8, 9, 10].

Další absorpční spektroskopickou metodou je UV-VIS spektroskopie. Při této metodě se používají zdroje z oblasti viditelného a ultrafialového záření. Tyto zdroje mají vlnovou délku v rozmezí 150-800 nm. Energie tohoto záření je oproti IR spektroskopii vyšší, a proto zde dochází nejenom ke změně rotačně-vibračních stavů, ale i k elektronové emisi. Výhodou této spektroskopické metody je její přesnost, rychlost, citlivost a nenáročnost. UV-VIS spektroskopie se využívá v kolorimetrii, fotometrii a také v molekulové absorpční spektrofotometrii. V kolorimetrii se spektroskopie používá pro porovnání zbarvení vzorku o neznámé koncentraci s mnoha referenčními vzorky o známé koncentraci, tzv. standardy. Ve fotometrii lze touto metodou změřit velikost intenzity prošlého zářivého toku. V molekulové absorpční spektrofotometrii se měří energie absorbovaná vzorkem, čímž se získá spektrum molekul látek, u kterých jsme schopni identifikovat neznámé látky a jejich koncentrace. Nevýhodou je, že spektra jsou jednoduchá, nenesou dostatečné množství informací pro vyhodnocení spekter, a proto je zapotřebí tuto metodu zkombinovat s nějakou další metodou, například s IR spektroskopií nebo s hmotnostní spektrometrií [1, 9, 11].

Jednou z dalších absorpčních metod je nukleární magnetická rezonanční spektroskopie, zkráceně NMR. Při NMR dochází k detekci absorbovaného radiofrekvenčního záření vzorkem. Oproti předchozím metodám má toto záření mnohem větší vlnovou délku, která je ale dostačující pro změnu energetických hladin, a to proto, že k absorpci záření dochází v jádrech atomů, kterým stačí nižší energie. Tato metoda využívá vlastností atomových jader, silného magnetického pole a rezonance. Silné magnetické pole ovlivní magnetické vlastnosti jader a díky rezonanci dochází po ozáření k přechodu na vyšší energetickou hladinu. Výhodou použití metody NMR je, že můžeme měřit všechna skupenství a také můžeme provést kvalitativní i kvantitativní analýzu. Nevýhodou je složitost měření [1].

Výše popsané metody se týkají molekulové spektroskopie, v případě atomové spektroskopie řadíme pod absorpční metody plamenovou a elektrotermickou atomovou absorpční spektroskopii. Metody jsou založené na absorpci UV-VIS záření a atomizaci látky velmi vysokou teplotou. Po interakci záření s látkou dochází

k přechodu valenčních (vnějších) elektronů atomů, a tím ke změně energetických hladin. Pokud se k atomizaci používá směs paliva (acetyl/propan) a oxidantu (vzduch/oxid dusný), hovoříme o plamenové atomové absorpční spektroskopii (FAAS). Při této metodě se roztok vzorku převede na aerosol a smíchá se s palivem, který proudí do hořáku. Vzniklý plamen je absorpčním prostředím záření. Druhou možností je atomizace elektrotermická, označovaná jako ETA, u které se vkládá vzorek do odporově zahříváné kyvety umístěné v atmosféře argonu [15, 16].

1.2.1.2. Emisní metody

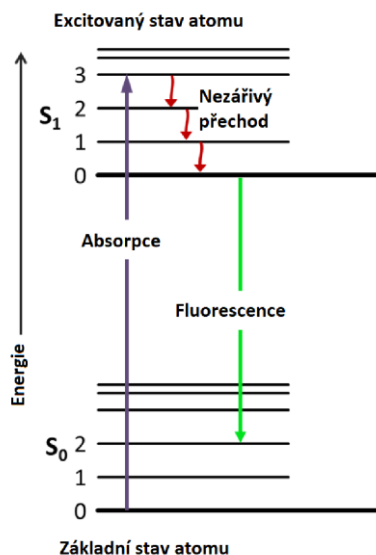
U emisních metod dochází k přechodu elektronu z excitovaného stavu do stavu s nižší energetickou hladinou, a tím k emisi záření. Aby došlo k emisi, využívá se u emisních metod rentgenové záření o vlnových délkách v intervalu 0,001-10 nm, UV záření anebo urychlené elektrony. Na principu emise funguje rentgeno fluorescenční a fotoelektronová spektroskopie, které spadají pod molekulovou spektroskopii. Atomovou emisní spektroskopii dělíme podle budícího zdroje [8, 12].

Při rentgeno fluorescenční spektroskopii, zkráceně XRF, interaguje RTG záření se vzorkem. Důsledkem interakce dojde k vyražení elektronu ze základní energetické hladiny, vzniklá díra je následně obsazena elektronem z vyšší hladiny a přebytečná energie je emitovaná v podobě fluorescenčního sekundárního rentgenového záření. Jedná se o charakteristické rentgenové záření, které má pásové spektrum. Výhodou XRF spektroskopie je nedestruktivní analýza vzorků všech skupenství [8, 12].

Druhou emisní metodou je fotoelektronová spektroskopie, zkráceně značená jako PES. Podle toho, jaký druh záření se pro interakci používá, dělíme tuto metodu na rentgenovou fotoelektronovou spektroskopii (XPS), ultrafialovou fotoelektronovou spektroskopii (UPS) a elektronovou spektroskopii pro chemickou analýzu (ESCA). Obecně fotoelektronová spektroskopie funguje na principu fotoelektrického jevu. Po dopadu záření na vzorek dojde k nepružné srážce mezi fotonem a elektronem atomu vázaného ve vzorku. Elektron během srážky přijme energii fotonu. Pokud je přijatá energie větší než vazebná energie elektronu, dojde k jeho vyzáření a následné detekci. U XPS a ESCA dochází k excitaci pomocí RTG záření a emitují se elektrony z vnitřní slupky atomu. Rozdílnost je pouze ve způsobu detekce, u XPS se zaznamenává vlnová délka a intenzita RTG záření, u ESCA se detekuje energie

fotoelektronů. Výhodou těchto metod je, že jsou povrchově citlivé a kromě kvantitativní informace získáme informace o vazbách a oxidačním stavu. UPS používá pro buzení UV záření, během kterého se emitují elektrony z vnější vrstvy. Oproti předchozím metodám je povrchově citlivější, má kvalitnější spektra u elektronů s nízkou vazební energií a nese ve spektrech informaci o vibračních hladinách [13, 14].

Principem atomové emisní spektroskopie (AES) je detekce emisního záření vzniklého excitací atomů a iontů. Vlivem excitačního zdroje dochází k destrukci chemických vazeb ve zkoumané látce, rozkladu molekul na atomy a ionty a jejich následné excitaci. Atomy částečně pohltnou energii dopadajícího záření, tím dojde k přeskokům elektronů na vyšší energetickou hladinu a poté zpětně na nižší energetickou hladinu. Během relaxace (návratu zpět) se uvolňuje pohlcená energie ve formě fotonu o určité frekvenci. Frekvence je určena velikostí rozdílu energie daného přechodu, která je pro každý prvek různá. Přechody se znázorňují různými typy diagramů, z nichž nejpožívanější je Jablonského diagram, který lze využít pro fluorescenci látek. Vzhled Jablonského diagramu je uveden na obr. 3 [18].



Obr. 3: Jablonského diagram přechodu elektronů mezi energetickými hladinami [4].

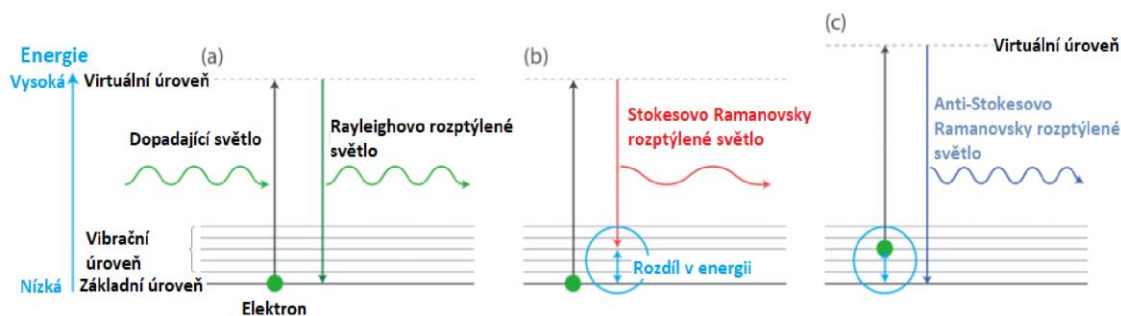
Excitačním zdrojem může být plamen nebo výboj (jiskrový, obloukový anebo plazmový). Podle zdroje dělíme AES na plamenovou AES a AES indukčně vázaného plazmatu. Při plamenové AES se pro atomizaci a excitaci využívá plamene o určité stabilní teplotě. Je vhodná pro určení nízkých koncentrací alkalických kovů.

V případě AES indukčně vázaného plazmatu (ICP-AES) se používají zdroje elektrické nebo plazmové. U elektrických zdrojů dochází k zažehnutí plazmatu pomocí obloukového nebo jiskrového výboje v prostředí s argonem. V dnešní době se běžně využívají plazmové zdroje. Jedním z nich je laserem buzené plazma, kterého využívá metoda LIBS, které se věnuje tato práce [16, 17].

1.2.1.3. Rozptylové metody

Interagující paprsek, dopadající na vzorek, je molekulou z větší části rozptýlen se stejnou energií, ale menší část je rozptýlena s rozdílnou energií než dopadající foton. V případě stejné energie se jedná o pružný rozptyl, tzv. Rayleighův rozptyl, pokud má rozptýlený foton větší nebo menší energii, jde o nepružný rozptyl, tzv. Ramanův jev. Rozptylové metody fungují na základě nepružného rozptylu záření na vzorku, tedy na základě Ramanova jevu.

Mezi tyto metody se řadí Ramanova spektroskopie. Jedná se o molekulovou nedestruktivní spektroskopii, která nese informace o rotačně-vibračních přechodech a sleduje změny polarizačního stavu molekul. Tyto informace nesou poznatky o struktuře, složení a interakcích s ostatními molekulami. Při této metodě na vzorek dopadá monochromatické záření, většinou se jedná o laser. Před dopadem záření na vzorek se molekula nachází v základním energetickém stavu, jejím ozářením dojde ke změně polarizace/polarizovatelnosti, čímž dojde ke zvýšení energie. Zvýšení energie zde neznamena přechod na vyšší energetickou hladinu, ale pouze přechod na tzv. virtuální energetickou hladinu. Relaxace z této hladiny probíhá okamžitě. Pokud se jedná o Rayleighův rozptyl, dojde k relaxaci na základní hladinu. U Ramanova jevu mohou nastat dvě situace, Stokesův anebo Anti-Stokesův rozptyl. U Stokesova rozptylu nedojde k návratu molekuly na základní hladinu, ale na první vibrační, takže během tohoto přesunu je vyzářen foton s nižší energií. Pokud dochází k přechodu na virtuální hladinu z některé vyšší vibrační hladiny a k relaxaci do základního stavu, hovoříme o Anti-Stokesově rozptylu. Zde je energie vyzářeného fotonu vyšší než energie fotonu přecházejícího do virtuální hladiny. Všechny tyto druhy rozptylu jsou znázorněny na obr. 4. Pro získání Ramanova spektra se většinou detekuje Stokesův rozptyl, který má vyšší intenzitu, ale někdy je z důvodu silné fluorescence vzorku nutné provést detekci v oblasti Anti-Stokesova rozptylu [1].



Obr. 4: Schéma přechodu energetických hladin pro Rayleighovo rozptýlení (a), Ramanovo rozptýlení – Stokesův rozptyl (b) a Anti-Stokesův rozptyl (c) [4].

1.2.2. Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie je analytická metoda, kterou nelze úplně považovat za spektroskopickou techniku, protože při ní nedochází k interakci záření s hmotou a k výměně energie, ale ke vzniku a separaci iontů. Výstupem měření je hmotnostní spektrum a z tohoto důvodu se hmotnostní spektrometrie považuje za spektrální metodu.

Molekuly nebo atomy zkoumané látky jsou iontovým zdrojem ionizovány, vzniklé ionty jsou hmotnostním analyzátozem separovány a detektorem zaznamenány. K rozdělení dochází při průchodu elektromagnetického pole a dělí se podle poměru hmotnosti iontu a jeho náboje. Detektor poté měří intenzitu dopadajících iontových proudů v podobě analogového signálu, který je počítačem převeden na digitální, a tím vzniká hmotnostní spektrum.

Podle způsobu ionizace dělíme hmotnostní spektrometrii na molekulovou a atomovou. Atomová hmotnostní spektrometrie nejčastěji využívá techniky indukčně vázaného plazmatu (ICP-MS). Při této technice dochází k ionizaci atomů v indukovaném plazmatu. Molekulová funguje dle principu popsaného výše. Atomová hmotnostní spektrometrie je vhodná pro kvalitativní a kvantitativní analýzu stopových prvků, protože má nejlepší limit detekce. Molekulovou hmotnostní spektrometrií se provádí analýza biomolekul, organických látek a látek toxikologických. Většinou se jedná o analýzu struktury (kvalitativní) [1].

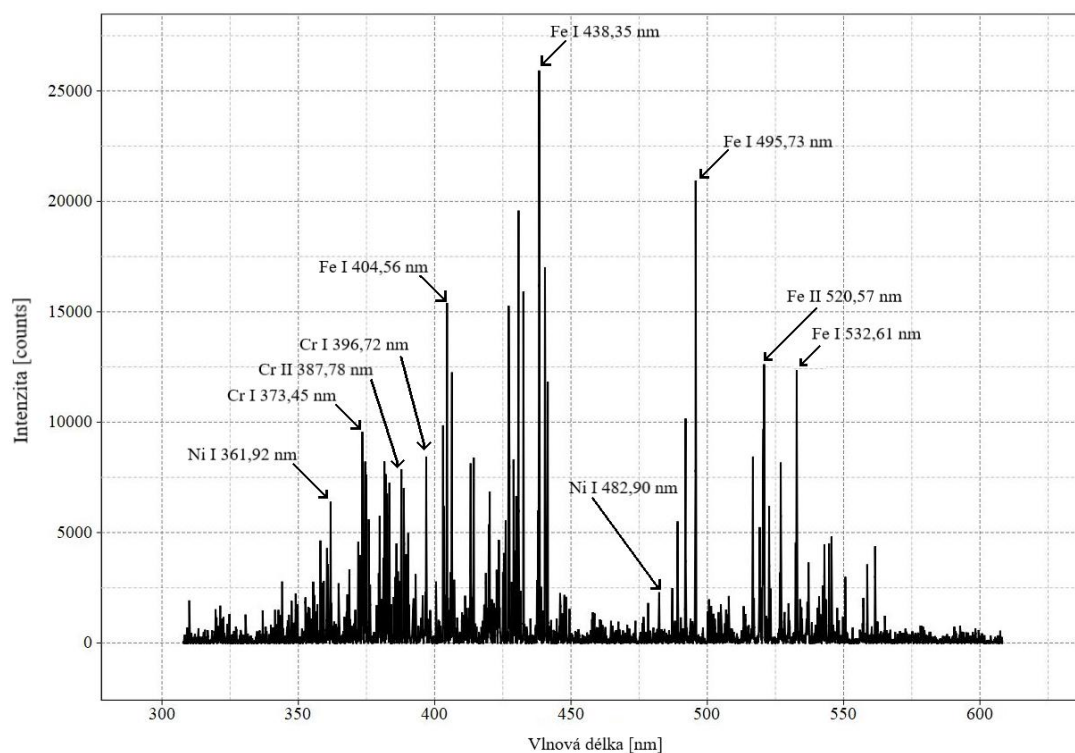
2. LIBS

Zkratka LIBS pochází z anglického názvu Laser-Induced Breakdown Spectroscopy a jedná se tedy o spektroskopii laserem buzeného plazmatu. LIBS metoda spadá pod atomovou emisní spektroskopii (AES) a je to kvazi-nedestruktivní metoda.

2.1. Princip LIBS metody

Základním principem metody LIBS je ablace velmi malé části povrchu vzorku a následný vznik mikrop plazmatu, který emituje záření. Proces probíhá tak, že energie záření dopadající na vzorek ve formě fotonů je absorbována elektrony, tím vznikají volné elektrony, které předávají svoji energii okolí formou srážek. Dochází k lavinové reakci vzniku dalších volných elektronů/iontů, která zapříčiní ablaci vzorku, a tím vzniká plazma, tzv. Laser-induced plasma (LIP). Postupným chladnutím plazmy ztrácejí elektrony svoji energii a vracejí se zpět na původní energetické hladiny. Energie elektronů je uvolňována v podobě fotonů a vzniká charakteristické záření.

Detekcí vzniklého záření získáváme emisní spektrum vyobrazené v grafu závislosti intenzity detekovaného záření na vlnové délce. Ukázka spektra pro ocel je na obr. 5. Vyhodnocením charakteristického spektra zkoumaného vzorku lze provést kvalitativní i kvantitativní analýzu prvkového složení. Pomocí určení vlnové délky polohy spektrální čáry se provádí kvalitativní analýzy, které nám poskytují údaje o prvkovém složení. Velikost intenzity detekovaného záření nám slouží pro kvantitativní analýzu a ta nám poskytuje informace například o koncentraci zkoumaného prvku v plazmě.

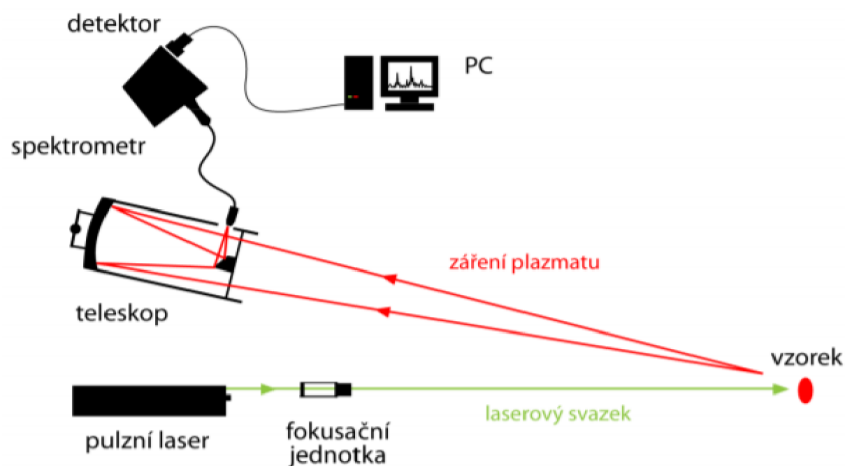


Obr. 5: Emisní spektrum pro ocel

LIBS metoda přinesla řadu výhod pro různé vědní obory i průmysl. Jednou z podstatných výhod pro většinu analýz je, že během měření dochází k destrukci velmi malé, až zanedbatelné části vzorku a navíc většinou není zapotřebí provést před měřením přípravu zkoumaného vzorku. Z těchto důvodů se LIBS používá například v archeologii nebo lékařství. Další výhodou je možná realizace měření na větší vzdálenost (i několik metrů) a v terénu (in-situ analýza). Této výhody je využito ve vesmírném zkoumání povrchu Marsu [4, 19, 20].

2.2. Složení LIBS aparatury

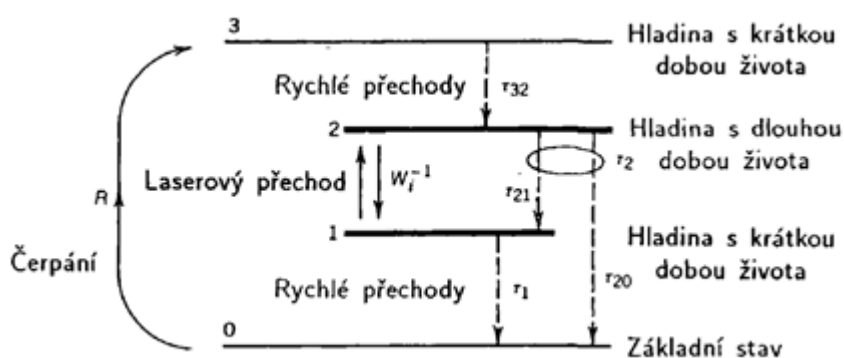
LIBS aparatury, na kterých probíhají měření, se mírně liší v použitých komponentech a jejich uspořádání. Jedno ze základních schémat lze vidět na obr. 6.



Obr. 6: Schéma základní sestavy LIBS metody [20].

Laserový svazek je zaostřen na vzorek pomocí soustavy čoček, zrcadel nebo jejich kombinací. Po dopadu na vzorek vzniká zářící mikroplazma. Emise plazmového oblouku je sbírána optikou (plankonvexní čočkou, kolimátorem, optickým vláknem nebo jejich kombinací), která přivádí záření na spektrometr. Spektrometr toto záření rozloží na jednotlivé vlnové délky, které jsou zaznamenány detektorem a zpracovány počítačem. Výsledkem měření je získané emisní spektrum.

Nejběžněji používaným zdrojem bývá pevnolátkový pulzní Nd:YAG laser s Q-spínáním. Jeho aktivním prostředím je izotropní krystal yttrium aluminium granát ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) dopovaný neodymem (Nd^{3+}). Tento typ laseru pracuje na čtyřhladinovém systému, jehož schéma je na obr. 7. Pro čerpání tohoto systému se používá xenonová výbojka. Většina Nd:YAG laserů vysílá záření o vlnové délce 1064 nm, ale úpravou může být vlnová délka snížena na 266, 355 nebo 532 nm. Mezi další parametry popisující laserový svazek patří energie laseru, energie pulzu, délka pulzu, průměr laserového svazku a energiový profil svazku. Energie laseru se může pohybovat až kolem 100 mJ, délka pulzu se většinou pohybuje v rozmezí 4-15 ns a energiový profil svazku nejčastěji odpovídá Gaussovskému profilu, ale někdy se používá i top-flat. Kromě Nd:YAG laserů se ještě používají excimerové a CO_2 lasery.



Obr. 7: Schéma čtyřhladinového systému Nd:YAG laseru [21].

V případě spektrometrů se dnes v LIBS sestavách nejčastěji používá Echelle, ale své uplatnění stále nachází i typ Czerny-Turner a Paschen-Runge. Při volbě použití je třeba zvážit jejich rozlišovací schopnost a rozsah vlnových délek. Světlo rozptýlené spektrometrem dopadá na detektor, kterým může být fotodetektor nebo nějaký druh z čipů zmíněných v kapitole 2.1. [22, 23].

2.3. Plazma

Plazma je aerosol o velmi vysoké teplotě (až 20 000 K), obsahující částice odpařené ze vzorku. Je složené z volných elektronů, kladných i záporných iontů a neutrálních částic. Ne každý aerosol je plazma, o plazmatu se hovoří, vykazuje-li vlastnosti kvazineutality¹ a kolektivního chování² [20].

2.3.1. Vznik a vývoj

Po dopadu laserového svazku na povrch vzorku dochází k mnoha na sebe navazujícím jevům, které vedou ke vzniku plazmatu. Základem je multifotonová absorpce, která vede interakcí fotonů a elektronů k lavinové ionizaci. Nejprve dochází k absorpci záření vzorkem v podobě inverzního brzdného záření³, tím dojde k jeho velmi rychlému ohřevu. Vlivem vysoké teploty následuje proces tavení malé části vzorku a po dodání dostatečně velkého tepla, které přesáhne hodnotu skupenského tepla varu určitého materiálu, nastává proces odpařování (ablace). Minimální intenzita pro ablaci je dána vztahem (1) dle [20]

¹ Celkový elektrický náboj částic plazmy je roven nule, takže se plazma chová jako neutrální médium.

² Schopnost plazmatu reagovat na vnější elektrické a magnetické pole jako celek, a taky jej generovat.

³ Při inverzním brzdném záření je pohlcen dopadající foton a jeho energii získá volný elektron, který je tím urychlen a dochází tak ke srážkám mezi fotony a částicemi.

$$I_{min} = \rho L_v \sqrt{\frac{\kappa}{\Delta t}}, \quad (1)$$

kde: ρ je hustota odstraněného materiálu, L_v je měrné skupenské teplo varu daného materiálu, κ je koeficient termodifúze a Δt je délka trvání laserového pulzu.

Ablací se nad povrchem vzorku utváří aerosol, který obsahuje odpařené částice zkoumaného vzorku. Aerosol vytvořený nad povrchem vzorku dále pohlcuje energii dopadajícího záření a dochází k jeho atomizaci a následné ionizaci částic. Aby došlo k průrazu atmosféry (breakdown), musí být překročena ionizační energie molekul, která je větší než energie fotonů používaného záření. K překročení této energie jsou zapotřebí multifotonové procesy, které vedou k lavinové ionizaci a lze je popsat vztahem (2)



kde: M je atom, n je počet fotonů o frekvenci ν , h je Planckova konstanta, M^+ je jednou ionizovaný atom a e^- je elektron.

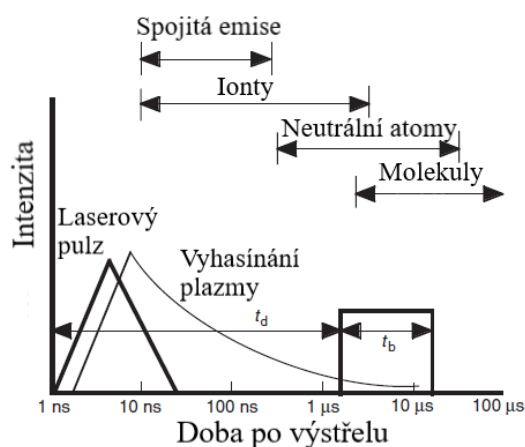
Ze vztahu je zřejmé, že během multifotonové reakce dojde k pohlcení n fotonů a dojde k uvolnění elektronu. Uvolněný elektron, který bude mít dostatečnou energii, dokáže ionizovat další neutrální atom nebo molekulu dle vztahu (3)



Touto ionizací vznikají další volné elektrony, které jsou urychlovány elektromagnetickým polem laseru a srážejí se s dalšími atomy nebo molekulami. Vlivem mnohočetných srážek zvyšují svoji energii a ionizují další částice, čímž nastává tzv. lavinová ionizace. Lavinovou ionizací dojde k překročení ionizační energie molekul a k průrazu atmosféry. Průraz atmosféry je doprovázen akustickou odezvou (zapraskáním), kterou způsobuje vzniklá rázová vlna. Průrazem jsou atomy vybuzeny a přecházejí na vyšší energetickou hladinu. Postupným ochlazováním plazmy ztrácejí elektrony svoji energii a vracejí se zpět na původní energetické hladiny. Energie elektronů je uvolňována v podobě fotonů a vzniká charakteristické záření [19, 20, 22].

Z důvodu vývoje plazmatu je důležité snímat intenzitu vzniklého záření s časovým zpožděním vůči samotné ablaci, protože v první fázi emise se jedná

především o brzdné záření, které vzniká volnými elektrony. Toto záření má spojitě spektrum a neposkytuje tak potřebné informace. Naopak zhoršuje detekci všech prvků a výrazně těch stopových, protože snižuje limit detekce. Až po několika mikrosekundách (v našem případě po 1,5 μs), kdy elektrony začínají ztrácet energii a klesat na původní energetickou hladinu, se objevuje důležité charakteristické záření, jehož detekcí získáváme diskrétní emisní spektrum s ostrými spektrálními čarami. Průběh vývoje záření je zobrazen na obr. 8. Výstupem měření je graf, ze kterého získáme velikost intenzit vyzářených vlnových délek. Pomocí grafu jsme schopni určit prvkové složení vzorku [19].



Obr. 8: Graf průběhu vývoje intenzity emisního záření mikroplazmatu v závislosti na čase, kdy t_d je čas snímání s brzdným zářením a t_b je čas ideálního snímání emise. Převzaté a upravené z [19].

Při metodě LIBS je důležité použít zdroj záření o dostatečné intenzitě, tak aby došlo k rychlému roztavení a stochiometrické ablaci⁴ vzorku, při které vzniká LIP, proto se jako zdroj používá laser, jehož plošná hustota výkonu (irradiance) je alespoň 1 GW/cm^2 . Dále proces ablace a vznik plazmatu ovlivňuje mimo jiné doba trvání pulzu laseru. V praxi se využívají lasery nanosekundové (ns), femtosekundové (fs) nebo pikosekundové (ps). Popis vzniku plazmatu výše uvedený, odpovídá ns laserům. Pro fs a ps lasery je vznik trochu odlišný, jelikož se jedná o velmi krátké pulzy, nestihají si elektrony předat získanou energii srážkami a dochází u nich ke coulombické explozi. Multifotonovou ionizací jsou elektrony uvolněny z materiálu,

⁴ Při stochiometrické ablaci se předpokládá stejný poměr zastoupení částic ve zkoumaném vzorku a vzniklém plazmatu, kterého je dosaženo, když na vzorek působí energie větší než je skupenské teplo varu všech prvků ve vzorku. Experimentálně bylo zjištěno, že pro nanosekundové lasery je vhodné použití zdroje o intenzitě $\geq 1 \text{ GW}/\text{cm}^2$

a pokud nedojde k jejich nahrazení, začne se povrch nabíjet kladně, což způsobí vytlačování iontů z mřížky coulombickými silami. I přestože u fs a ps laserů vlivem coulombické exploze nedochází ke stínění plazmatu jako u ns laserů, což je velkou výhodou, jsou zatím stále rozšířenější ns lasery [22].

2.3.2. Vlastnosti

Plazma lze charakterizovat pomocí elektronové hustoty a teploty. Avšak vzhledem k množství dějů, které probíhají během vzniku a vývoje plazmatu, je jejich výpočet velmi složitý. Popisují se alespoň pomocí přibližného výpočtu z intenzit a šířky spektrálních čar. Pro výpočet se zavádějí dva důležité předpoklady, a to lokální termodynamická rovnováha a opticky tenké prostředí.

2.3.2.1. Intenzita a šířka spektrální čáry

Důležitými parametry popisujícími spektrální čáru jsou intenzita a šířka čáry. Velikost intenzity spektrální čáry je úzce spjata s pravděpodobností přechodu elektronu z vyšší hladiny (m) na nižší hladinu (n) a je dána vztahem (4)

$$I_{mn} = h\nu A_{mn} N_m, \quad (4)$$

kde: $h\nu$ je energie emitovaného záření, A_{mn} je Einsteinův koeficient spontánní emise definující pravděpodobnost přechodu za sekundu a N_m je počet částic v dané hladině. Součin $A_{mn}N_m$ nám tedy udává počet spontánních emisí za jednotku času.

Počet částic v dané hladině (N_m) lze získat z Boltzmannovy rovnice (5)

$$N_m = N_0 \frac{g_m}{g_0} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad (5)$$

kde: N_0 je počet částic v základní hladině, g_m a g_0 jsou stupně degenerace v příslušných stavech, E_m energie daného stavu, k je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota.

Po dosazení rovnice (2) do (1) upravíme vztah pro intenzitu a dostaneme (6).

$$I_{mn} = A_{mn} h\nu N_0 \frac{g_m}{g_0} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad (6)$$

V případě, že dochází k emisním přechodům z více stavů, získává se v praxi výsledná intenzita podílem intenzit spektrálních čar a lze zapsat v tvaru (7)

$$\frac{I_{31}}{I_{21}} = \frac{A_{31}g_3}{A_{21}g_2} \exp\left(-\frac{E_3 - E_2}{kT}\right), \quad (7)$$

kde: I_{21} a I_{31} jsou intenzity vzniklého záření při přechodu elektronů ze stavu 2 a 3 do stavu 1, A_{21} a A_{31} jsou Einsteinovi koeficienty spontánní emise daného přechodu, g_2 a g_3 jsou stupně degenerace příslušných stavů, E_2 a E_3 jsou energie stavů.

Druhým důležitým parametrem je šířka spektrální čáry. Tvar spektrální čáry by měl být podle teorie dokonale úzký, tzn. náležet Diracově delta⁵, ale ve skutečnosti dochází vlivem různých jevů k jeho rozšíření. Profil spektrální čáry se popisuje tzv. pološířkou, což je šířka čáry v polovině maxima intenzity. Šířka spektrální čáry souvisí s elektronovou hustotou a teplotou plazmy. Dle veličiny, ke které ji vztahujeme, se značí $\Delta\nu_{1/2}$ vztahujeme-li ji k frekvenci a $\Delta\lambda_{1/2}$ v případě vlnové délky. Tyto dvě veličiny jsou ve vzájemném vztahu (8)

$$\Delta\lambda_{1/2} = \lambda - \frac{c}{\nu + \nu_{1/2}}, \quad (8)$$

kde: λ a ν jsou střední hodnoty vlnové délky a frekvence a c je rychlost světla.

Každá spektrální čára má svoji nenulovou šířku (minimální šířku), označovanou jako přirozené rozšíření, které je dále ovlivňováno dalšími mechanismy rozšiřování. Přirozené rozšíření vzniká důsledkem neurčitelnosti polohy energetických hladin a je dáno Heisenbergovým principem neurčitosti⁶, kdy je neurčitá energie hladiny a čas setrvání atomu v daném stavu. Profil přirozeného rozšíření je lorentzovský a pro jeho šířku platí vztah (9)

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{2\pi\Delta t}, \quad (9)$$

kde: Δt je časová neurčitost setrvání atomu v daném stavu (energiíové hladině).

⁵ Diracovo delta je funkce, která má všude nulovou hodnotu kromě v bodě 0, kde je maximální/nekonečná.

⁶ Heisenbergův princip neurčitosti (relace neurčitosti) se týká kvantové fyziky a říká, že nikdy nelze přesně určit počáteční stav systému, protože čím přesněji určíme jednu vlastnost systému, tím méně určíme druhou vlastnost popisující soustavu.

$$\Delta v_{1/2} = \frac{2v}{c} \sqrt{\frac{2kT}{M} \ln(2)}, \quad (10)$$

Dalším typem rozšíření je Dopplerovské rozšíření, které vzniká vlivem tepelného pohybu emitovaných částic, a tímto vlivem u něho dochází k posunu spektrální čáry/oblasti. Dle vztahu (10) pro dopplerovskou pološířku je rozšíření přímo úměrně závislé na teplotě systému (T) a frekvenci vyzářených fotonů (v) a nepřímo úměrně závislé na hmotnosti atomu (M). Výsledný profil spektrální čáry je Gaussovský.

K rozšíření dochází také vlivem zvýšení hustoty plynu, kvůli kterému spolu začnou interagovat přítomné částice. Toto rozšíření označujeme jako Lorentzovské (tlakové) a jeho profil je taktéž lorentzovský. Lze jej dále dělit podle toho, jaké částice spolu interagují. V případě interakce neutrálních částic (atomů, molekul) se jedná o Van der Waalsovo rozšíření a jeho pološířka je rovna vztahu (11)

$$\Delta v_{1/2} = 1,3C_6^{2/5} v^{3/5} N_e, \quad (11)$$

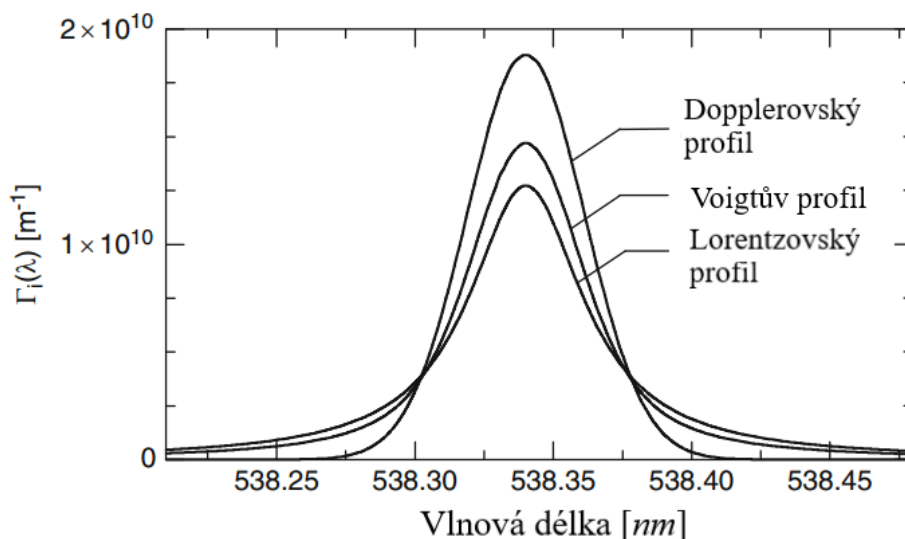
kde: C je tabelovaná hodnota způsobu interakce částic a N_e je elektronová hustota.

Pokud dochází k interakci nabitých částic, hovoříme o Starkově rozšíření. U Starkova rozšíření, vlivem rychle pohybujících se elektronů a pomalu pohybujících se iontů, vzniká elektrické pole, které způsobuje rozdělení a posunutí energiových hladin, a to se projevuje změnou profilu spektrální čáry. Podle velikosti elektrického pole dělíme toto rozšíření na lineární (rovno první mocnině intenzity elektrického pole) a kvadratické (rovno druhé mocnině intenzity). Pro pološířku lineárního Starkova jevu platí vztah (12) a pro nelineární vztah (13).

$$\Delta v_{1/2} = 3,25C_2 N_e^{2/3}, \quad (12)$$

$$\Delta v_{1/2} = 6,18 \frac{\lambda^2}{c} C_4^{2/3} v^{1/3} N_e, \quad (13)$$

Ve skutečnosti bývá šířka spektrální čáry ovlivněná různou kombinací výše zmíněných rozšíření. Výsledný profil je získán konvolucí funkcí ovlivňující rozšíření a je označován jako Voigtův profil. Voigtův profil společně s předchozím Dopplerovským a Lorentzovským profilem je vyobrazen na obr. 9 [18, 23, 24].



Obr. 9: Znázornění jednotlivých profilů spektrálních čar. Převzato a upraveno z [22].

2.3.2.2. Termodynamická rovnováha

Pro specifikaci vlastností plazmatu je vyžadováno, aby se plazma nacházelo v termodynamické rovnováze (TE)⁷, což je stav, při kterém je rozdělení energie mezi částicemi rovnoměrné. Během vývoje se plazma rozpíná, uniká z něho energie v podobě elektromagnetického záření, tato energie je ale zanedbatelná v porovnání s výměnou energií v plazmě. Zároveň se mění rozložení energie od středu k okraji. Z těchto důvodů se ve skutečnosti plazma nikdy v TE nacházet nebude. Proto se zavádí její aproximace v podobě lokální termodynamické rovnováhy (LTE)⁸, která zvažuje termodynamickou rovnováhu alespoň v malých oblastech.

K nastolení LTE dochází většinou až po určitém množství srážek elektronů, které zapříčiní ohřátí plazmy, a tím dojde k rozšíření energie do objemu plazmy. K tomu je zapotřebí, aby plazma při určité teplotě přesáhla prahovou hodnotu elektronové hustoty N_e , která se získá z McWhriterova kritéria a je dána vztahem (14)

$$N_e \geq 1,6 \cdot 10^{12} \sqrt{T} (\Delta E)^3, \quad (14)$$

kde: T je teplota plazmy v kelvinech a ΔE je maximální rozdíl mezi energetickými hladinami v elektronvoltech.

⁷ TE = thermodynamic Equilibrium

⁸ LTE = local thermodynamic equilibrium

V případě, že je tato nerovnice splněna a plazma vykazuje LTE, mohou být vlastnosti plazmatu popsány různými způsoby pouze pomocí jedné proměnné, a to teploty. Pro popis rychlosti částic se používá Maxwelllova distribuční funkce (15)

$$f_M = \left(\frac{m_e}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(\frac{-m_e v_e^2}{2kT} \right), \quad (15)$$

kde: m_e je hmotnost elektronu, k je Boltzmannova konstanta a v_e je rychlost elektronu.

Zastoupení energetických hladin lze získat z Boltzmannovy distribuční funkce (16) a jejím podílem pro určité hladiny definujeme relativní populaci (17)

$$N_j = N_0 \frac{g_j}{Z(T)} \exp \left(-\frac{E_j}{kT} \right), \quad (16)$$

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} \exp \left[-\frac{(E_j - E_i)}{kT} \right], \quad (17)$$

kde: N_0 je populace na základní hladině, $Z(T)$ je funkce pro danou teplotu v kelvinech, $N_{i,j}$ je populace na dané energetické hladině $E_{i,j}$ a $g_{i,j}$ je stupeň degenerace v příslušných stavech.

Dále se plazma popisuje pomocí Sahovy rovnice (18), která určuje relativní zastoupení atomů s různým stupněm ionizace.

$$\frac{N_{0,ii}}{N_{0,i}} = \frac{2}{N_e} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z_{II}(T)}{Z_I(T)} \exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right), \quad (18)$$

kde: $N_{0,i}$ a $N_{0,ii}$ jsou populace základních hladin s rozdílnými stupni ionizace, h je Planckova konstanta, $Z_{I,II}$ jsou funkce pro danou teplotu při rozdílné ionizaci a E_i je energie ionizace.

Posledním způsobem, kterým lze plazmu charakterizovat, je Planckovo rozdělení a popisuje interakci záření s hmotou (19).

$$u_\lambda(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp \left(\frac{hc}{\lambda kT} - 1 \right)}, \quad (19)$$

kde: u_λ je objemová spektrální hustota energie a λ je vlnová délka emitovaného záření [19, 22, 25, 26].

2.3.2.3. Teplota

Teplotu lze stanovit pomocí Boltzmannovy distribuční funkce, pokud je splněna podmínka LTE a známe alespoň intenzity dvojice spektrálních čar stejného prvku. Tyto dvě emisní čáry stejného prvku mají rozdílnou vlnovou délku (λ_{ij} a λ_{mn}) a horní energetickou úroveň ($E_i \neq E_m$). Velikost jejich intenzit (I_{ij} a I_{mn}) lze získat ze vztahu (20)

$$I_{ij} = \frac{A_{ij}g_i}{U^s(T)} n^s \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (20)$$

kde: A_{ij} je pravděpodobnost transmise, $U^s(T)$ je vnitřní funkce při teplotě T , n^s je absolutní hustota určitého prvku (s).

Teplota je potom získána z relativního poměru intenzit této dvojice (21).

$$T = \frac{E_i - E_m}{k \ln\left(\frac{I_{mn}g_iA_{ij}}{I_{ij}g_mA_{mn}}\right)}, \quad (21)$$

Z důvodu aproximace TE na LTE je ve skutečnosti vypočtená hodnota nižší než reálná. Pomocí grafické analýzy lze dosáhnout větší přesnosti určené teploty. U tohoto způsobu se opět vychází z Boltzmannovy rovnice, jejímž logaritmem dostaneme (22).

$$\ln \frac{I_{ij}}{g_iA_{ij}} = \ln\left(\frac{n^s}{U^s(T)}\right) - \frac{E_i}{kT}, \quad (22)$$

Vynesáním levé strany rovnice do grafu, v závislosti na energii horní hladiny vybrané emisní čáry a proložení grafu přímkou, získáme tzv. Boltzmannův graf. Ze směrnice přímky, která prochází vyobrazenými body a nabývá hodnot $-1/kT$, získáme velikost teploty [19, 22, 28].

2.3.2.4. Elektronová hustota

Elektronová hustota souvisí s rozšířením spektrální čáry a přispívá především ke Starkovu rozšíření, způsobenému interakcí částic. Při jejím výpočtu je tedy možné vycházet z tohoto rozšíření a vyjádřit ji vztahem (23)

$$N_e = C(N_e, T) \Delta\lambda^{\frac{3}{2}}, \quad (23)$$

kde: N_e je elektronová hustota, C je tabelovaná hodnota, $\Delta\lambda$ je rozšíření spektrální čáry Starkovým efektem.

Elektronová hustota je ovlivněna i Dopplerovským rozšířením, které je v porovnání se Starkovým zanedbatelné [29].

3. Analýza dat

Výstupem měření metodou LIBS je emisní spektrum plazmatu. Emisní spektrum obsahuje informace o elementech obsažených v plazmě, která při stechiometrické ablaci odpovídá složení v ablatované části vzorku. Informace jsou uloženy v podobě spektrálních čar o určité vlnové délce a intenzitě jednotlivých čar. V dnešní době se rozlišují 2 způsoby analýzy, a to kvalitativní a kvantitativní.

3.1. Kvalitativní analýza

Kvalitativní analýza je základní metodou zpracování dat získaných metodou LIBS. Slouží pro zjištění přítomnosti jednotlivých prvků ve vzorku a případně k určení, o jaký materiál se jedná. Identifikace prvků se provádí porovnáním rozložení spektrálních čar získaného emisního spektra s čarami emisního spektra jednotlivých prvků. Emisní spektra jednotlivých prvků spolu s uvedenými vlnovými délkami a relativní intenzitou vyskytujících se spektrálních čar lze nalézt v online databázi NIST.

Samotná analýza prvků může být někdy obtížnější, především pokud se jedná o vzorek se složitým chemickým složením, anebo pokud došlo k posunu vlnové délky čáry. Proto je důležité při identifikaci prvků vzít v úvahu více informací.

- **Znalost vzorku**, která nám usnadní rozpoznání čar a určení prvků, protože nevýrazné čáry mohou interferovat s dominantními, což by případnou neznalostí vzorku mohlo zapříčinit nepřesnou analýzu.
- **Relativní intenzita čar** se získává z databáze. Lze ji použít pro lepší orientaci při určení spektrálních čar, ale nelze ji brát jako jasný ukazatel, protože je závislá na použitém zdroji a propustnosti optického systému použitého na sběr charakteristického záření.
- **Stav ionizace prvku**. Může nastat situace, kdy dochází k překrytí dvou spektrálních čar. V tom případě jedna čára odpovídá prvku neutrálnímu a druhá několikrát ionizovanému, ale pravděpodobnost, že bude při měření na vzduchu docházet k několikanásobné ionizaci, je nízká.
- **Experimentální podmínky**. Určité experimentální podmínky mohou určit, jaké prvky jsou pozorované, protože ablace a vznik neutrálních atomů a iontů je závislý na vstupních parametrech měření. Záleží například, v jakém prostředí

je experiment prováděn nebo na intenzitě laserového pulzu. Pokud se měření realizuje na vzduchu, tak nedochází ke vzniku iontu určitého prvku.

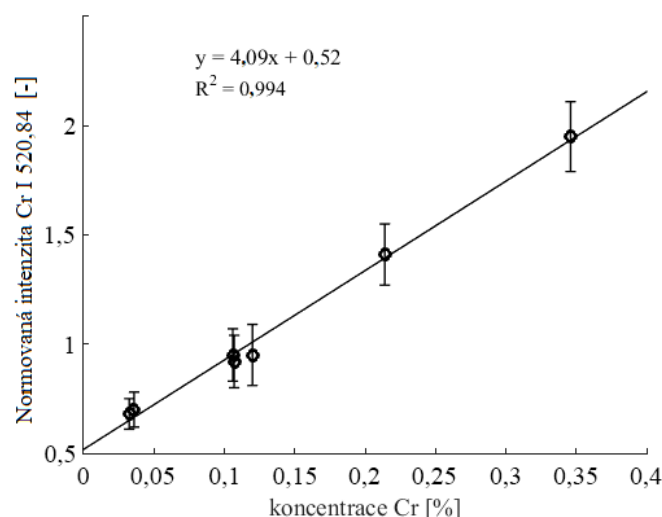
- **Pozorování silné emisní čáry.** U několika prvků lze pozorovat více silných čar, a pokud je v získaném spektru jedna z těchto čar pozorována, tak by měly být přítomny i další spektrální čáry tohoto prvku.

Správnost analýzy je ovlivněna znalostí výše uvedených informací, ale i přesností zaznamenaného spektra, detekčním limitem, nehomogenitou vzorku anebo stavem povrchu vzorku [30].

3.2. Kvantitativní analýza

Kvantitativní analýzou se stanovuje procentuální zastoupení prvku ve vzorku. V případě metody LIBS se nejedná o triviální analýzu, protože její zpracování je závislé jak na koncentraci určitého elementu, tak i na vlastnostech vzniklého plazmatu, které je ovlivněno nastavením experimentálních podmínek. Navíc je zapotřebí nastolení LTE, vzniku opticky tenké plazmy a musí se jednat o stochiometrickou ablaci.

Přesnost této analýzy lze zlepšit volbou vhodného zpracování dat. Jednou z možností jak data zpracovat, je určení koncentrace každého prvku ve vzorku zvlášť. U tohoto typu zpracování je nutné měřit absolutní hodnotu intenzity emise a znát pravděpodobnost přechodu spektrálních čar prvku. Druhým způsobem zpracování dat je měřit intenzitu spektrální čáry jednoho prvku vzhledem k intenzitě prvku zastoupeného ve vzorku nejvíce. Třetím způsobem zpracování je měření intenzit vzhledem ke známým kalibračním standardům. Principem tohoto zpracování je získání kalibrační křivky s určeným koeficientem determinace R^2 . Vzhled kalibrační křivky je na obr. 10. U tohoto typu zpracování je potřeba si uvědomit, že interakce laseru s materiálem je závislá na matici, proto je důležité, aby rozdíly mezi maticí kalibračních vzorků a zkoumaného vzorku byly minimální [19].



Obr. 10: Ukázka kalibrační křivka pro určení chromu v oceli. Převzato z [25].

3.3. Limit detekce

Limit detekce nám určuje rozeznatelnost prvků, a tím i přesnost analýzy. Při zpracování jsou rozeznatelné pouze prvky, které mají koncentraci vyšší než je hodnota limitu detekce. Limit detekce se zkráceně označuje LOD⁹ anebo c_L .

Hodnota detekčního limitu se většinou určuje pomocí dat získaných z kalibrační křivky a je dána vztahem (24)

$$LOD = \frac{k s_B}{b}, \quad (24)$$

kde: k je číselný faktor, vyjadřující požadovanou velikost jistoty, s_B je směrodatná odchylka velikosti intenzity pozadí a b je směrnice lineární části kalibrační křivky. Pro k se volí hodnota 3, aby bylo dosaženo požadované jistoty 95 % [19].

⁹ LOD = limit of detection

4. Standardizace signálu

Standardizace získaného emisního signálu je důležitá pro zlepšení přesnosti kvantitativní analýzy vzorků, protože během měření dochází ke kolísání intenzity emisního signálu vlivem různých faktorů. Mezi tyto zmíněné faktory patří: fluktuace laseru, fyzikální a chemické vlastnosti materiálu (velikost zrn, orientace krystalu, chemické složení) ovlivňující odpařování materiálu, rozdílnost nastavení experimentu (zaostření svazku laseru, úhel dopadu a.j.) a nehomogenita vzorku [31].

Principem standardizace je porovnání emisního signálu s jedním nebo více referenčními signály, které spolu korelují. Podle použitého referenčního signálu lze rozlišovat vnitřní a vnější standardizaci. V případě vnitřní standardizace je referenční signál získán z analýzy emisního signálu. U vnější standardizace se jako referenční signál používá externí signál získaný z ablačního procesu. Jedná se například o parametry kráteru, velikost plazmatu nebo akustický signál [32].

4.1. Vnitřní standardizace

Vnitřní standardizace je nejpoužívanějším způsobem standardizace naměřených dat. Tento způsob korekce se opírá o znalost koncentrace vnitřního standardu, který je buď do vzorku přidán anebo je již přítomen. Při zpracování se porovnává poměr intenzity jedné spektrální čáry z analyzovaného spektra k intenzitě spektrální čáry vnitřního standardu. Jedná-li se o analýzu práškového nebo kapalného vzorku, přidává se prvek do něho a sleduje se jeho intenzivní čára. U pevných látek nelze prvek přidat do vzorku, a proto se jako vnitřní standard používá jedna ze slabších spektrálních čar nejvíce zastoupeného prvku anebo čára prvku o známé a stabilní koncentraci.

Volba dvojice spektrálních čar pro standardizace není úplně jednoduchá a jednoznačná, doposud neexistuje soubor pravidel a podmínek pro korektní volbu. Při výběru čar by se měla zohledňovat jejich excitační energie a intenzita, přičemž excitační energie by si měla být velmi podobná a intenzita by se neměla lišit více než 10 krát. Dále by měla být dvojice čar zvolena ideálně ze stejné velké oblasti plazmatu a ve stejném ionizačním stavu, aby nebyla kvalita standardizace snížena nehomogenitou plazmatu.

Z důvodu složitosti, a často i nemožnosti nalézt vhodnou dvojici spektrálních čar, vznikaly různé návrhy na zjednodušení. Jednou z možných metod zjednodušení výběru

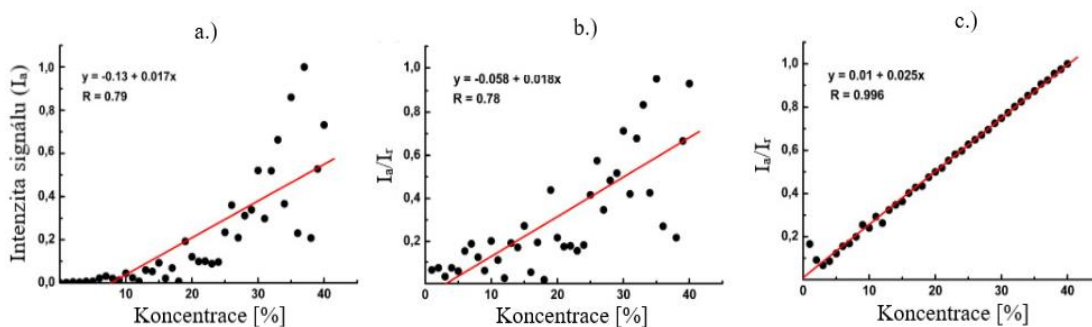
čar je postupná normalizace dle Loge, podle které se nejprve vypočte okamžitá teplota plazmy, pro kterou se určí relativní populace určité atomové hladiny standardu daného prvku. Pomocí relativní populace je nakonec normována intenzita emisní čáry prvku. Výběr může například zjednodušit použití dusíku jako vnitřního standardu [33].

U výše zmíněného přístupu vnitřní standardizace je vždy zapotřebí znát koncentraci vnitřního standardu. V případě, že není koncentrace známá, lze aplikovat další korelační přístup, označovaný CF-LIBS (calibration-free LIBS). Jedná se o korekci vlastní absorpce bez kalibrace pomocí referenčních emisních čar. Kvalitativní stanovení hodnoty koncentrace prvku ve zkoumaném vzorku může být získáno měřením intenzity jedné emisní čáry, která je shodná s populací dané energetické hladiny. Této metody se většinou využívá u archeologických analýz. Pro naměřenou intenzitu platí vztah (25)

$$\bar{I}_{ij} = FC^S A_{ij} \frac{g_i e^{-\frac{E_j}{kT}}}{U^S(T)}, \quad (25)$$

kde: \bar{I}_{ij} reprezentuje intenzitu naměřené spektrální čáry, C^S odpovídá koncentraci emitovaných částic a F je experimentální parametr, který zahrnuje optickou účinnost sběrného systému, hustotu a objem plazmy [19].

Referenční čáru vhodnou pro standardizaci lze také nalézt zjištěním korelace mezi intenzitami analytických čar a vybraných referenčních čar. V případě, že je zvolena špatná referenční čára, je výsledný korelační koeficient nízký, a tudíž nedochází ke korekci emisního signálu. Naopak, pokud se korelační koeficient blíží k jedné, je referenční čára zvolena správně a dochází tak k dosažení přesnější analýzy. Kalibrační grafy těchto dvou situací jsou zobrazeny na obr. 11. Tento korelační způsob poskytuje poměrně snadný a přesný výběr vhodných čar bez potřebné znalosti parametrů spektrální čáry a vlastností plazmy.



Obr. 11: Vliv volby referenční čáry na standardizaci při korelačním přístupu: a.) analytický signál, b.) špatně zvolená čára = nízký korelační koeficient, c.) vhodně zvolená čára = dobrý korelační koeficient. Převzato a upraveno z [33].

Nevýhodou všech způsobů vnitřní standardizace jsou jistá omezení pro jejich použití. Vnitřní standardy nelze použít pro jednovákové spektrometrické metody jako je atomová absorpční spektrometrie (AAS¹⁰), dále v kvantitativní emisní spektrometrii (například LIBS), kde nelze najít vhodný pár spektrálních čar z důvodu úzkého spektrálního okna. A v neposlední řadě u nehomogenních vzorků jako jsou minerály apod. [33].

4.2. Vnější standardizace

Vnější standardizace je novodobějším a stále zkoumaným způsobem korekce naměřeného emisního signálu, který se používá tam, kde je vnitřní standardizace méně účinná nebo dokonce nepoužitelná.

Při vnější standardizaci se jako referenční signál pro korekci používají parametry, které jsou zaznamenány během anebo po ablačním procesu. Externími signály mohou být parametry kráteru, morfologické vlastnosti plazmy anebo akustický signál. Jejich výhodou oproti vnitřním standardům je, že jsou úměrné buď hmotnosti ablatovaného materiálu nebo jiným vlastnostem plazmatu, které nejsou závislé na obsahu analytu [32, 33].

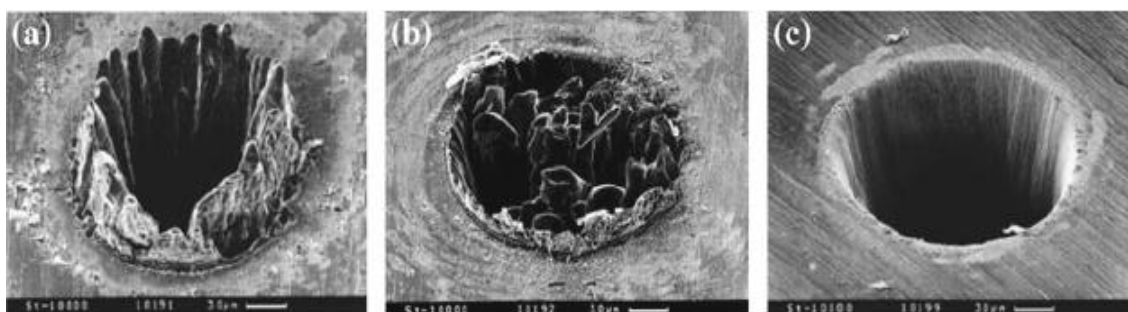
4.2.1. Morfologie kráteru

Po dopadu laserového svazku na povrch vzorku dochází k ablaci materiálu a na povrchu vzorku vzniká defekt, tzv. ablační kráter. Tvar kráteru bývá charakterizován jeho

¹⁰ AAS = atomic absorption spectrometry

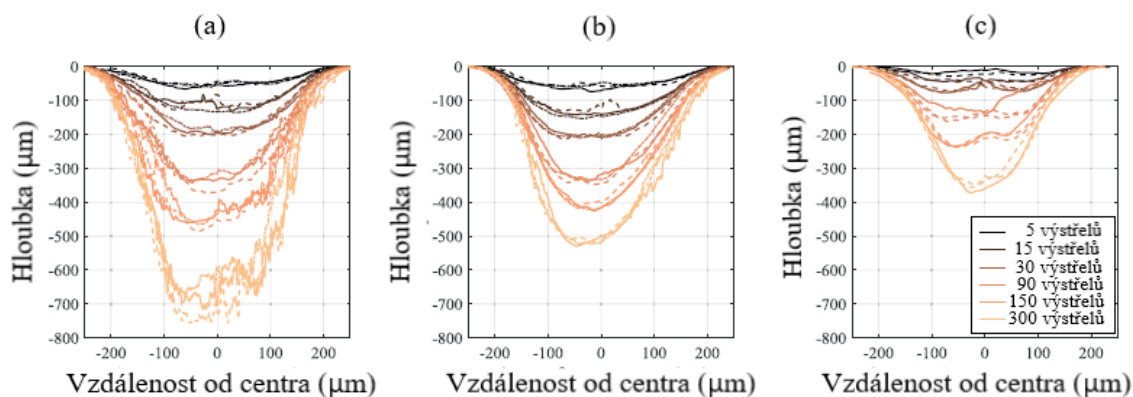
hloubkou, šířkou a objemem. Podle mnoha výzkumů sledováním těchto veličin bylo zjištěno, že tvar kráteru ovlivňují parametry laseru (délka pulzu a energie), počet výstřelů, defokus a mimo jiné i tvrdost vzorku.

Délka pulzu laseru nám ovlivňuje především vzhled kráteru a jeho blízkého okolí. V případě nanosekundového laseru je okolí kráteru deformováno a je u něho viditelná struktura roztaveného materiálu. Se zkracující se délkou pulzu se tyto deformace zmenšují a u femtosekundového pulzu jsou okraje téměř bez deformace, jak lze vidět na obr. 12 [34].



Obr. 12: Vzhled kráteru vytvořený (a) nanosekundovým laserem, (b) pikosekundovým a (c) femtosekundovým. Převzato z [34].

Dále s větším počtem výstřelů do jednoho místa a s rostoucí energií roste i hloubka kráteru, ale jeho průměr už je neměnný přibližně od pátého výstřelu. Z toho vyplývá, že k ablaci dochází přednostně ve středu a kráter tak nabývá kuželovitého tvaru, jak je zobrazeno na obr. 13. Vysvětlením tohoto chování je Gaussovské rozložení laserového svazku, u kterého klesne úroveň ozáření pod ablační práh v místech strmých stěn. Zároveň je hloubka kráteru menší s větší tvrdostí, resp. hustotou vzorku [35].

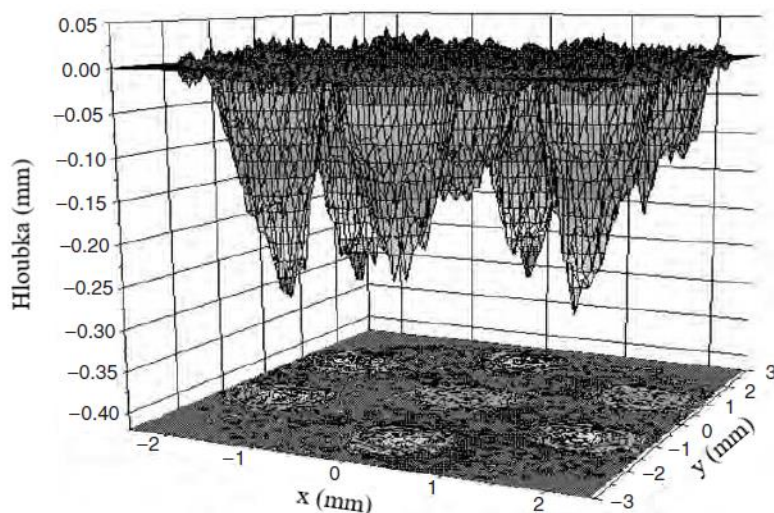


Obr. 13: Grafy znázorňující hloubku kráteru v závislosti na počtu výstřelů pro 3 různé tvrdé vzorky: (a) nejmenší zhutnění, (b) střední zhutnění, (c) nejmenší zhutnění. Převzato a upraveno z [35].

Parametry kráteru nám ovlivňuje i prostředí, ve kterém dochází k ablaci. Podle [37] bylo zjištěno, že kráter vzniklý na vzduchu za vyšší energie je mělký, než kráter vzniklý v prostředí s argonem, což dokazuje, že v případě vzduchu dochází k zpětnému ukládání odstraněného materiálu a u argonu k jeho účinnému odstranění. Pokud je použita energie laseru nižší a má nižší fluenci, tak rozdíly ve tvaru kráteru pro argon a vzduch jsou téměř nepozorovatelné.

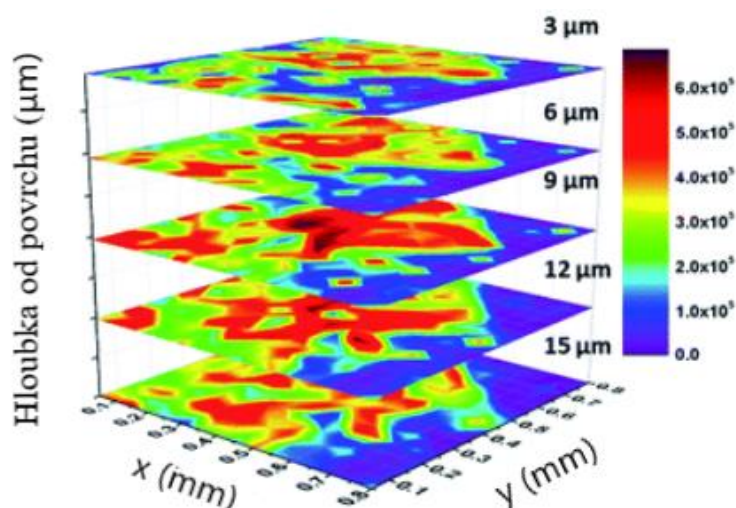
Při dalších výzkumech [35, 38, 39] bylo zjištěno, že jsou veličiny charakterizující tvarování kráteru vhodným signálem pro korelaci emisního signálu. Tohoto zjištění bylo dosaženo na základě předchozích výzkumů (výše uvedených), popisujících změny tvarování kráteru za různého experimentálního nastavení. Nevýhodou použití těchto parametrů, jako referenčního signálu pro korelaci, je jejich poměrně zdlouhavé měření, přítomnost vzorku v laboratoři a potřeba přístroje pro jejich změření. Parametry kráteru se mohou měřit například optickým profilometrem nebo optickým mikroskopem. Vzhled zobrazení tvaru kráteru získaného pomocí optického profilometru je uveden na obr. 14.

U laserové ablace, vyúsťující vznikem kráteru, se kromě měření veličin, popisujících jeho tvar, provádí i hloubkové profilování nebo mapování a 3D mapování. Hloubkové profilování slouží pro hloubkovou analýzu mnoho vrstevnatých materiálů nebo k odstranění povrchových nečistot. Pomocí této metody lze určit rozložení materiálu ve vzorku po vrstvách. Své uplatnění nachází v mnoha oblastech. Z hlediska technologie slouží například pro určení tloušťky vrstvy. Dále se pomocí hloubkového profilování zkoumají environmentální usazeniny na kameni nebo koroze na kovech. A v poslední řadě se využívá i v oblasti farmaceutiky, a to pro analýzu složení léčiv. Metoda LIBS se dále používá pro mapování, kterým se zjišťuje povrchové složení vzorku. Kombinací hloubkového profilování a mapování vzniklo 3D mapování zobrazené na obr. 15. 3D mapování umožňuje zobrazení distribuce prvků v objemu [19, 36].



Obr. 14: Morfologie kráteru získaná z optického profilometru.

Převzato a upraveno z [19].



Obr. 15: 3D mapování vápníku ve vzorku s jeho koncentrací.

Převzato a upraveno z [36].

4.2.2. Morfologie plazmatu

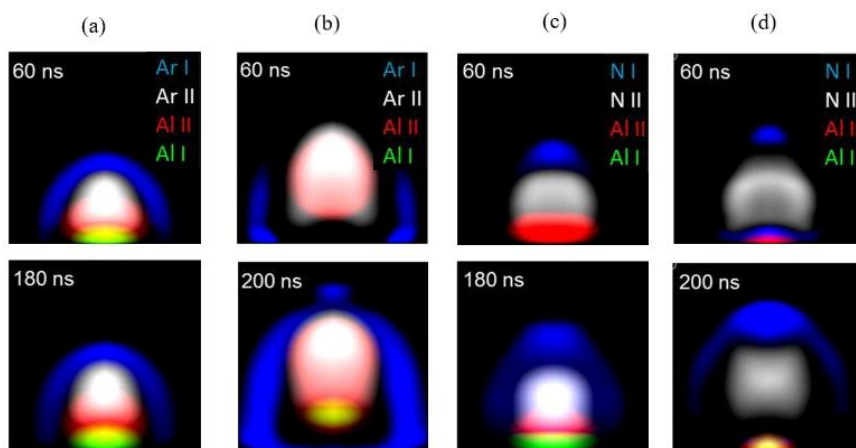
Zobrazením plazmatu získáváme prostorovou a časovou charakteristiku jejího vývoje. Z této charakteristiky následně získáváme informace například o jejím tvaru, vlastnostech a oblastech v plazmě s nejlepším rozpoznáním určitého prvku (jedná se o místo, kde je poměr signálu emisní čáry určitého prvku k signálu pozadí nejsilnější) [19].

Stejně jako u morfologie kráteru lze i u morfologie plazmatu ze získaných informací provést standardizace emisního spektra nebo alespoň vybrat plazmu

s nejlepšími spektrálními informacemi. Plazmu lze snímat různými způsoby, například zobrazením pomocí spektrometru nebo zobrazením přímo na detektor. U zobrazování pomocí spektrometru dochází k zobrazování pouze malé části plazmy, pro zobrazení větší částí dochází ke skenování plazmy po bodech posunem sběrného optického komponentu, kterým může být zobrazovací čočka nebo optické vlákno. Tímto způsobem zobrazování se například zjišťuje rozložení teploty v plazmatu anebo místo v plazmě pro nejlepší detekci určitého prvku. Pro měření s lepším časovým rozlišením se ještě na spektrometr napojuje ICCD kamera. Při zobrazení přímo na detektor se používá pro záznam libovolná kamera (CCD, iCCD, CMOS...), která poskytuje digitální fotografie. Výhodou tohoto detektoru je, že registruje celou plazmu současně nebo pouze část, ale s vysokým prostorovým rozlišením. V případě použití zesilovače je možné detekovat plazmu i s vysokým časovým rozlišením.

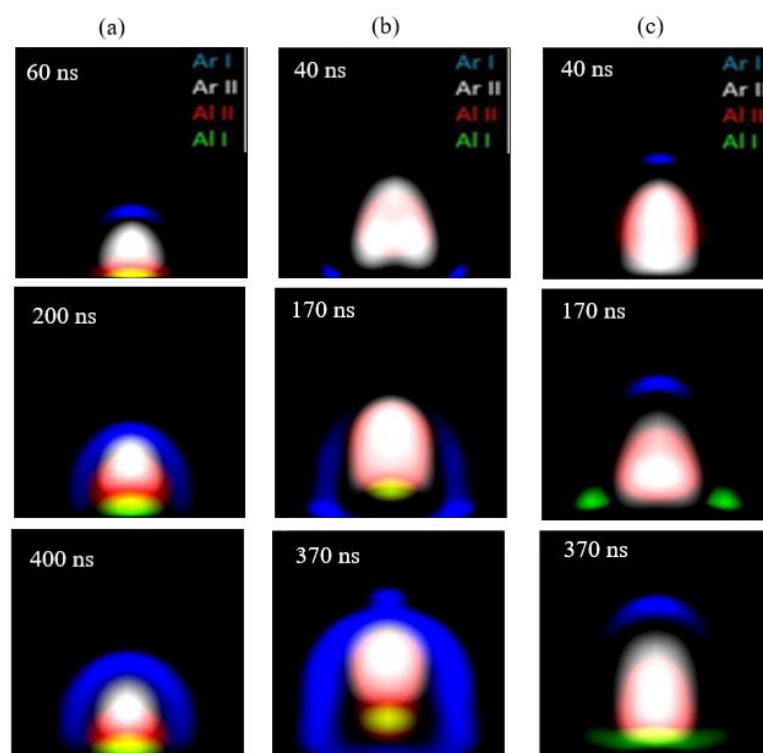
Pomocí výše zmíněných způsobů sledování se poté hodnotí za různého experimentálního nastavení změna objemu plazmy, teploty, elektronové hustoty nebo také délka její životnosti a rychlost expanze. Chování plazmy a tvar vzniklého kráteru nám ovlivňuje i prostředí, ve kterém dochází k ablaci.

Podle [37] bylo zkoumané rozdílné chování plazmy vzniklé za nižší (65 J/cm^2) a vyšší (160 J/cm^2) fluence pulzu v prostředí argonu a vzduchu. Chování plazmy bylo sledováno pomocí spektrometru (emisní intenzita) a optického vlákna (časové a prostorové rozlišení). Při tomto výzkumu se dospělo k závěru, že plazma indukovaná za nižší energie, má téměř totožné chování vývoje a morfologii pro obě prostředí, ale z hlediska emisní spektroskopie vykazuje vyšší intenzitu pro plazmu indukovanou v argonu spolu s vyšší hustotou elektronů a teplotou. Oproti tomu pro plazmu vznikající za vyšší energie je charakteristické rozdílné chování pro šíření v prostředí s argonem a vzduchem. Plazma indukovaná v argonu má větší objem, rychleji se rozpíná, má delší životnost a je u ní pozorovaná oblast s mícháním iontů argonu a odpařovaného prvku (zde hliníku). U plazmy vznikající ve vzduchu toto míchání není pozorováno, naopak se ionty odpařovaného prvku vyskytují v blízkosti povrchu analyzovaného vzorku a jsou odděleny od iontů plynu (vzduchu). Co se týká intenzity emise, hustoty elektronů a teploty, tak ty jsou vyšší pro plazmu v argonu. Přímé zobrazení indukované plazmy kamerou pro různé energie a okolní plyn je zobrazeno na obr. 16.



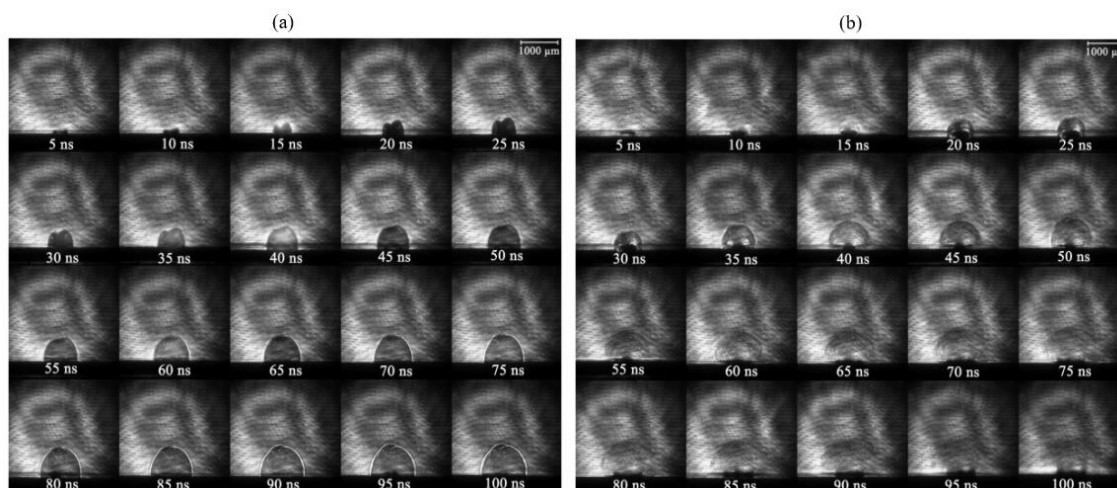
Obr. 16: Přímé zobrazení plazmy s časovým rozlišením. Sloupec (a) pulz s nízkou energií v prostředí argonu, sloupec (b) pulz s vysokou energií v prostředí argonu, sloupec (c) pulz s nízkou energií v prostředí vzduchu a sloupec (d) pulz s vysokou energií v prostředí vzduchu. Převzato a upraveno z [37].

Další parametr experimentálního nastavení, který ovlivňuje morfologii plazmatu je délka trvání jednoho pulzu v závislosti na jeho energii. O tomto pojednává článek [40]. Výsledky z tohoto článku jsou uvedeny na obr. 17. První sloupec (a) znázorňuje vývoj plazmy indukované za nízké energie s nízkou délkou pulzu (4 ns). Při tomto nastavení lze pozorovat téměř kulovitý tvar expanze, vrstevnatou strukturu a koncentraci hliníku především u povrchu vzorku. Druhý sloupec (b) zobrazuje plazmu vzniklou za vysoké energie a s krátkým trváním pulzu, zde je jasně viditelný protažený tvar a výrazné jádro, vznikající směsí iontů hliníku a argonu. Třetí sloupec (c) představuje plazmu vytvořenou za vysoké energie dlouhotrvajícím pulzem (25 ns). U takto vzniklého plazmatu je pozorované podobné chování jako u druhého sloupce (b), ale z důvodu déle trvajícího pulzu zde dochází k výraznějšímu stínění okolním plynem, na vzorek dopadá nižší energie a sníží se intenzita neutrálního hliníku.



Obr. 17: Přímé zobrazení plazmy s časovým rozlišením. Sloupec (a) znázorňuje vývoj plazmy indukované za nízké energie s nízkou délkou pulzu, sloupec (b) zobrazení plazmy vzniklé za vysoké energie a stejné délce pulzu a sloupec (c) představuje plazmu vzniklou za vysoké energie dlouhotrvajícím pulzem. Převzato a upraveno z [40].

Z hlediska získání morfologie plazmatu existuje ještě jeden způsob zpracování, a to tzv. technika shadowgraphs. Jedná se o časové a prostorové sledování expanze plazmatu metodou stínového zobrazení. Během této metody dochází ke snímání rázové vlny v podobě zvětšující se nebo zmenšující se bubliny. Vzhled shadowgraphs ovlivňuje index lomu prostředí, jeho hustota a energie pulzu. Například rázová vlna hélia je méně hustá než rázová vlna argonu a šířka rázové vlny bude větší pro méně husté hélium. Toto chování je zobrazeno na obr. 18. Během průchodu laseru vzniklým plazmatem dochází k jeho útlumu. Tento útlum se lineárně mění v závislosti na hustotě elektronu. Tmavší části na snímcích nám tedy znázorňují oblast s nejvyšší elektronovou hustotou [41].



Obr. 18: Shadowgraphs: (a) pro argon, (b) pro helium. Převzato z [41].

4.2.3. Akustický signál

Akustický signál je jedním z dalších referenčních signálů, který je vhodný pro standardizaci dat. Vzniká v důsledku vygenerování tlakové vlny vlivem rychlého odpaření materiálu a expanze ablatované plazmy do okolního prostředí. Pro jeho detekci se obvykle používají klasické mikrofony, které umožňují jeho měření až na několik metrů od povrchu analyzovaného vzorku [32].

Z důvodu možné analýzy vzorků na větší vzdálenost se stal akustický signál hlavním předmětem zájmu nových výzkumů, protože by mohl být použit jako referenční signál pro korelaci emisního signálu získaného při zkoumání povrchu Marsu 2020. Doposud proběhlo pouze pár výzkumů, které se zabývají reagováním změny akustického signálu na změny experimentálního nastavení a vhodným způsobem korelace.

O jednom z výzkumů pojednává článek [42], který se zabývá akustickým testováním mikrofону, který obsahuje sadu nástrojů SuperCam na palubě roveru při výzkumu na Marsu 2020. U mikrofónu byl testován vliv vzdálenosti umístění mikrofónu od vzorku, vliv povětrnostních podmínek a vliv nízké teploty. Dále během tohoto výzkumu došlo k testování vzorků s různou tvrdostí, přičemž bylo zjištěno, že tvrdost je důležitým parametrem, který ovlivňuje akustický signál. Bylo zjištěno, že amplituda akustického signálu roste s tvrdostí, ale pouze do určité hodnoty, poté zůstává konstantní. Na vzorcích s různou tvrdostí byla ještě sledována změna akustické energie se zvýšeným počtem výstřelů. Došlo se k závěru, že energie klesá v závislosti na počtu střel strměji pro méně tvrdé vzorky.

Na předchozí článek později navazuje výzkum popsany v článku [35], ve kterém bylo zjištěno, že je pokles akustické energie lineární s rostoucím objemem kráteru, což znamená, že jde akustická energie použít pro sledování objemu kráteru dosaženého po určitém počtu výstřelů. Například za podmínek tohoto experimentu byl v případě poklesu akustické energie o 60 % odstraněn objem o velikosti $3 \times 10^7 \pm 0,5 \times 10^7 \mu\text{m}^3$.

Jiné studie se snažily použít akustickou intenzitu ke kompenzaci kolísání spektra mezi jednotlivými výstřely. Při této studii bylo zjištěno, že plocha emisní čáry hlavního i stopového prvku vzorku koreluje s amplitudou akustických vln.

V dnešní době je stále spoustu nezodpovězených otázek, týkajících se chování akustického signálu a způsobu standardizace a právě touto problematikou se zabývá experimentální část této diplomové práce.

5. Experimentální část práce

Cílem této práce je provést studii charakteristických signálů získaných z ablačního procesu, jejich provázanosti a korelaci. V případě dobré korelace různých signálů mezi sebou a s emisním signálem by mohlo dojít pomocí standardizace ke snížení fluktuace intenzity emisního signálu, a tím ke zlepšení přesnosti kvantitativní analýzy zkoumaných vzorků. Získanými charakteristickými signály mohou být rozměry kráteru, optický signál (morfologie plazmatu), akustický signál a mnohé další.

Tato práce se věnuje především zkoumání akustického signálu, na který je zatím zrealizováno pouze pár výzkumů, a tak je z hlediska standardizace velkou neznámou. V první části byl výzkum zaměřen na pozorování akustického signálu z pohledu frekvenčního a časového spektra. V druhé části bylo z hlediska časového spektra sledováno chování akustického signálu v závislosti na změnách různých vstupních parametrů experimentálního nastavení. V třetí části byla provedena studie na vztah průměru kráteru s akustickým signálem. Poté, co proběhla studie akustického signálu na vzorcích s různým chemickým i fyzikálním matričním jevem, byl proveden přesun na studii vzorků se stejným chemickým, ale rozdílným matričním jevem. V poslední části byla pro tyto vzorky vyzkoušena korelace s emisním signálem.

5.1. Experimentální sestava

Měření bylo zrealizováno v laboratoři laserové spektroskopie na ÚFI VUT. Experimentální sestava obsahuje speciální klecovou konstrukci, která umožňuje uchycení více optických systémů a jiných přídavných modulů s vysokou přesností. Uprostřed se nachází posuvný stolek, na kterém je umístěný vzorek. Posun stolku je možný ve třech osách s krokem $0,01\ \mu\text{m}$. Stolek a systémy, které jsou napojeny na konstrukci, jsou ovládané softwarem.

Pro ablaci se používá Nd:YAG TrLi 320-50 laser (Litron; Velká Británie) s Q-spínáním o harmonické vlnové délce 532 nebo 266 nm. Průměr svazku laseru je 6 mm, délka pulzu 6 ns a frekvence opakování 50 Hz. Přivedení laserového svazku do komory je zprostředkováno pomocí série zrcadel pro určitou vlnovou délku laseru. Pro jeho zaostření na povrch vzorku byla během měření použita plan-konvexní čočka BK7 s ohniskovou vzdáleností 75 mm, fused silica triplet s ohniskovou vzdáleností 50 mm nebo mikroobjektiv LMU-15X-266 s ohniskovou vzdáleností 13,5 mm.

Záření plazmatu je sbíráno širokospektrálním kolimátorem PS-2 (Solar laser systems) s ohniskovou vzdáleností 38,5 mm, a poté je přivedené do spektrometru pomocí optického vlákna s průměrem jádra 50 μm . Spektrometr v systému je Echelle spectrometer Andor Mechelle 500 (Andor; Velká Británie) s rozlišením $\lambda/\Delta\lambda = 5000$. Rozptýlené záření je zachycené ICCD kamerou iStar 734 (Andor; Velká Británie).

Na měření zvuku pro ablaci byl použit kondenzátorový nástrojový mikrofon TGI 53c, který byl napojen na jednokanálový zesilovač MPR-1 a následně byl jeho signál vedený do osciloskopu 2005A (picoScope).

Celá elektronika je ovládaná pulzním generátorem DG535 (Stanford Research Systém; USA) a na zakázku vyrobenou elektronikou.

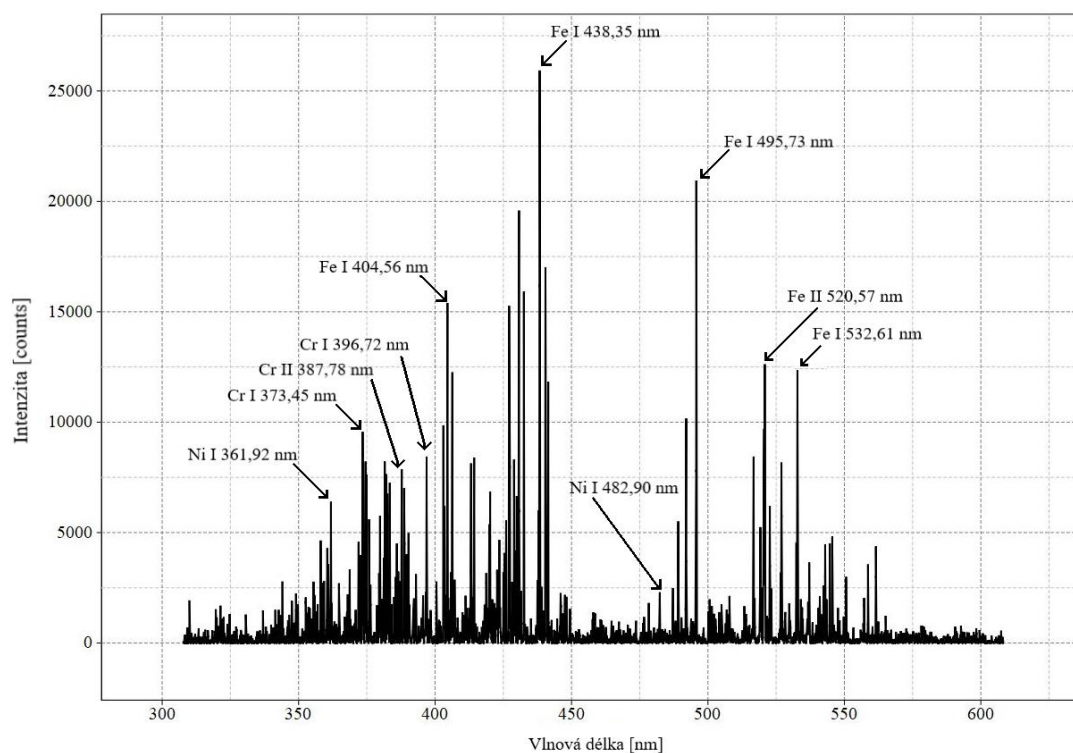
5.2. Emisní signál měřených vzorků

Převážná část experimentu byla měřena na vzorcích oceli a mosazi s označením pro ocel SUS-1R a pro mosaz Mosaz CuZn39Pb3. Tyto vzorky jsou velmi rozdílné svým složením i chemickými a fyzikálními vlastnostmi, takže i jejich charakteristické emisní spektrum je velmi rozdílné.

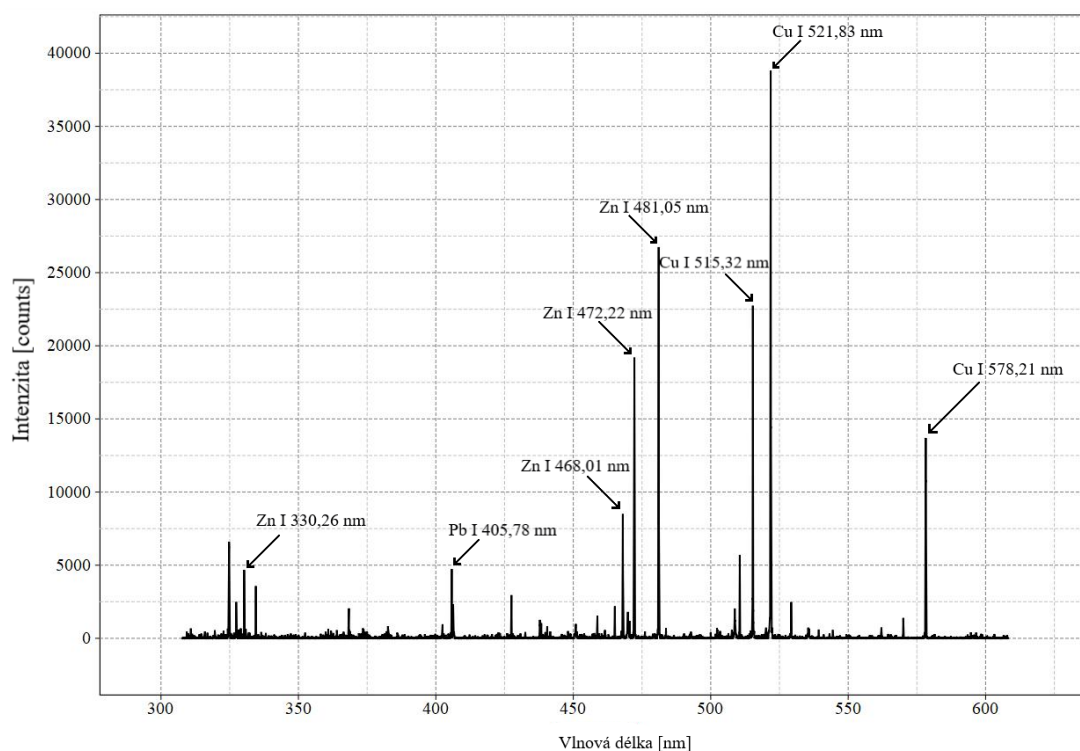
Ocel je slitina železa, uhlíku a legovaných prvků (chróm, mangan, nikl, wolfram, vanad a další). Z toho důvodu je její charakteristické spektrum hodně bohaté na emisní čáry všech těchto prvků, takže je její analýza složitá. Oproti tomu mosaz je slitina převážně mědi a zinku s velmi nízkým množstvím příměsí (olova, hliníku, cínu a dalších), takže její spektrum je jednoduché a snazší pro určení obsažených prvků. Z důvodu této rozdílnosti se v experimentu používaly právě tyto vzorky, aby se zjistilo, jestli se akustický signál bude chovat u složitějších vzorků jinak než u vzorků jednodušších.

Charakteristická spektra pro ocel a mosaz jsou uvedena na obr. 19-22. Tato spektra byla získána zpracováním dat ze spektrometru v programu LIBS Analyzer. První dvě spektra byla měřena zeleným laserem o vlnové délce 532 nm a energii laserového pulzu 20 mJ (10 GW/cm²). Další dvě spektra byla získána při měření UV laserem o vlnové délce 266 nm a energii laserového pulzu 10 mJ (59 GW/cm²). Výsledná spektra pro jednotlivé vzorky a vlnové délky byla získána ze spekter pro prvních 10 výstřelů do jednoho místa, od kterých následně bylo odečteno pozadí, přičemž výsledná intenzita čar byla určena jako sumy pod křivkou celé spektrální

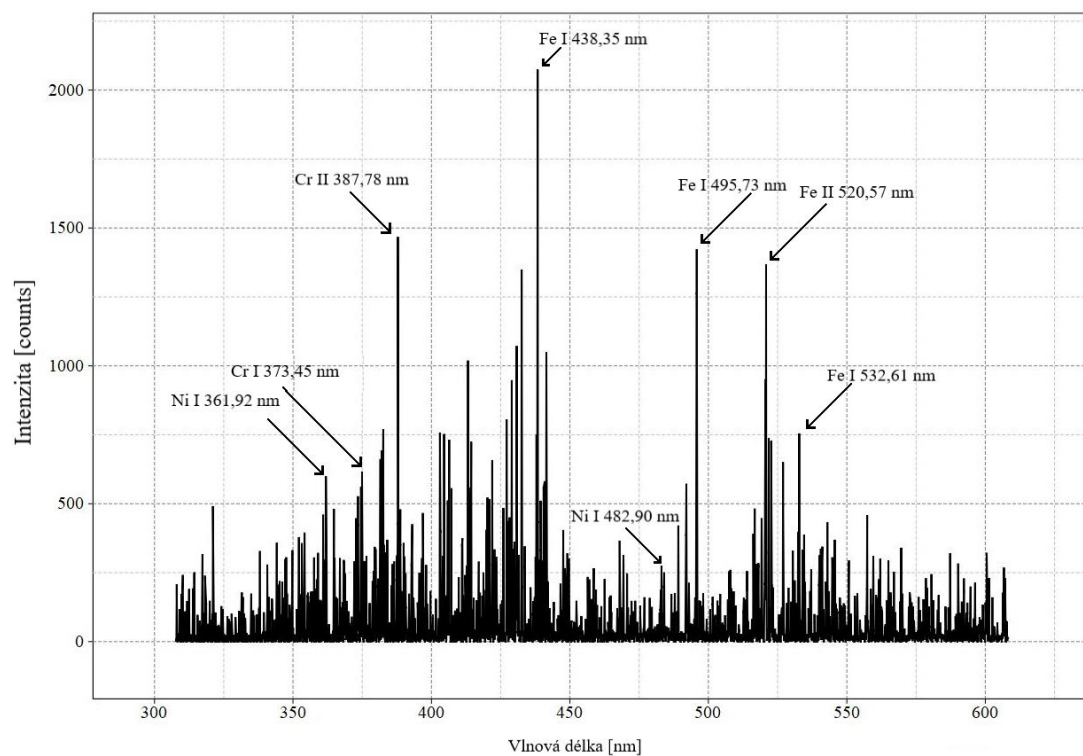
čáry. Relativní směrodatná odchylka hodnot se pohybovala v rozmezí 10-15 % pro ocel a 5-8 % pro mosaz.



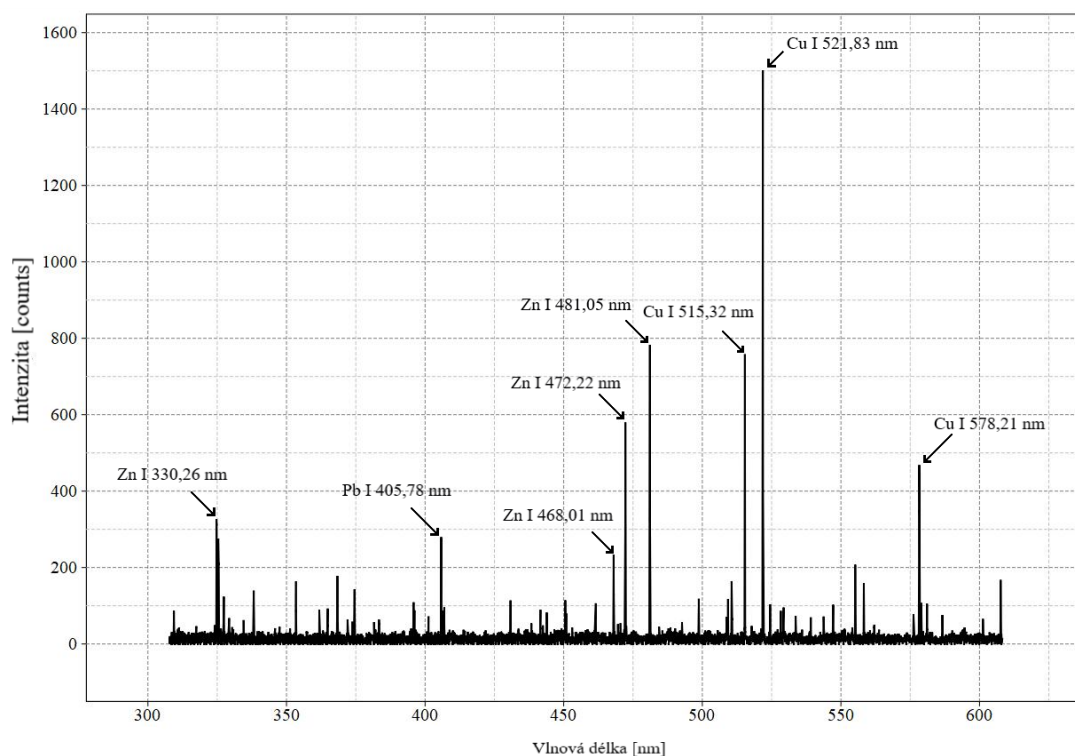
Obr. 19: Emisní spektrum oceli měřené zeleným laserem o vlnové délce 532 nm a energii laserového pulzu 20 mJ.



Obr. 20: Emisní spektrum mosazi měřené zeleným laserem o vlnové délce 532 nm a energii laserového pulzu 20 mJ.



Obr. 21: Emisní spektrum oceli měřené zeleným laserem o vlnové délce 266 nm a energii laserového pulzu 10 mJ.



Obr. 22: Emisní spektrum mosazi měřené zeleným laserem o vlnové délce 266 nm a energii laserového pulzu 10 mJ.

5.3. Akustický signál

Jak už bylo řečeno výše, jedním z možných charakteristických signálů vhodným pro standardizace emisního signálu, je akustický signál. Během ablačního procesu vzniká expanzí plazmy tlakové vlna, která je během našeho experimentu zaznamenávána kondenzátorovým mikrofonom. Analogový signál z mikrofonu je dále vedený do zesilovače, kde dochází k jeho zesílení v určitém rozsahu a odtud signál pokračuje do analogového osciloskopu. Zaznamenání a zobrazení signálu z osciloskopu na počítači je zprostředkováno pomocí programu Picoscope. Data uložená z tohoto programu v podobě textového souboru byla zpracována a vyhodnocena v programech Origin, Matlab a LIBS Analyzer.

5.3.1. Frekvenční a časové spektrum

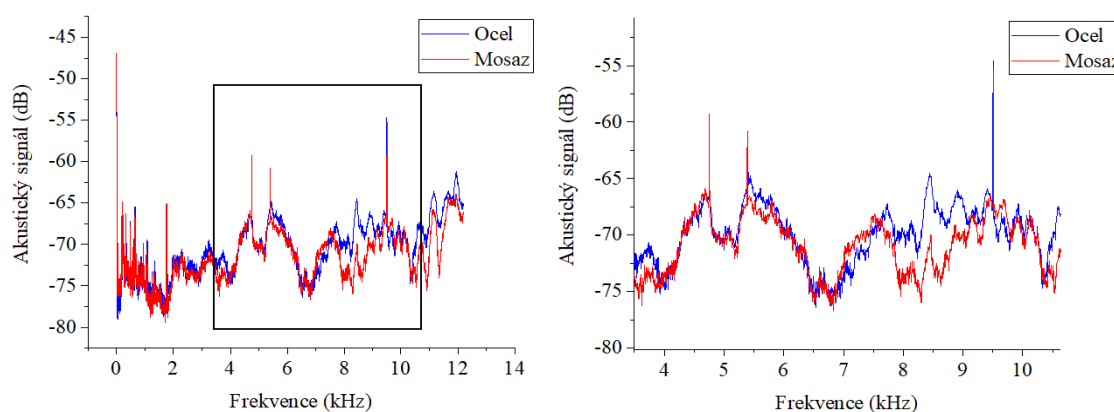
Experimentální sestava pro měření zvukového signálu umožňuje měřit okamžitou amplitudu zvuku tím, že zaznamenává změny tlaku v čase nebo frekvenční složku v určitém časovém intervalu. Výstupem tohoto měření je tedy buď frekvenční spektrum nebo graf časového průběhu okamžité amplitudy akustického signálu (dále označovaný jako časové spektrum). V první části studie akustického signálu byl tedy sledován vývoj těchto dvou spekter (frekvenčního a časového) pro různé experimentální podmínky a porovnáván mezi sebou.

Měření bylo realizováno na vzorcích oceli a mosazi za použití laseru o vlnové délce 532 nm (zelený laser) a 266 nm (UV laser). Pro obě vlnové délky byly použity různé energie laserového pulzu. Pro zelený laser bylo měření provedeno s energií laserového pulzu 14, 20, 23, 32 a 60 mJ (8, 10, 12, 17 a 32 GW/cm²) a pro UV laser se měřilo s energií 2, 5, 10, 14 a 16 mJ (12, 30, 59, 82 a 94 GW/cm²).

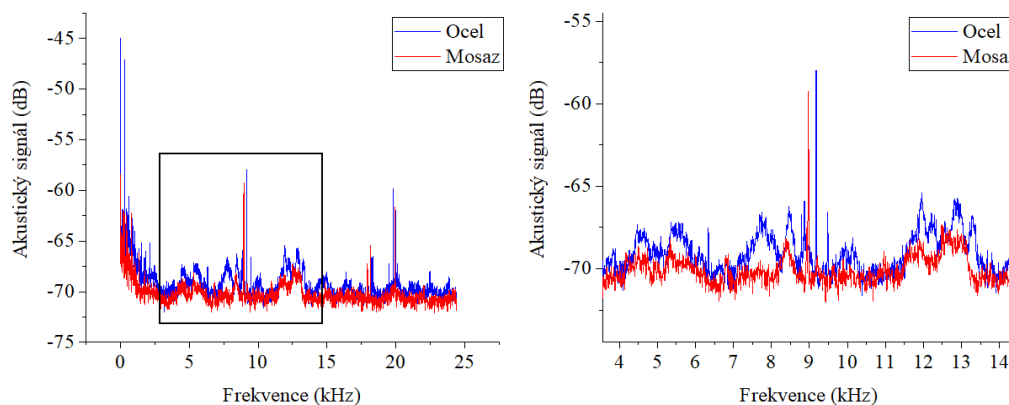
Výsledná spektra pro jednotlivé vlnové délky a energie byla získána zprůměrováním jednotlivých spekter naměřených při hloubkovém profilování s 200 pulzy do jednoho místa. V případě porovnávání spekter pro jednotlivé pulzy je rozdíl mezi vzorky menší než u zprůměrovaných spekter, což je způsobeno krátkým měřícím oknem, které je několik μ s.

V případě frekvenčních spekter bylo zjištěno, že se změnou vzorku a energie laserového pulzu se mění síla akustického signálu a dochází i k mírnému posunu frekvence. Síla akustického signálu nabývá záporných hodnot, a to z důvodu, že měření

probíhalo s mikrofonom amerického modelu, který funguje na principu předpokladu ideálního mikrofону. Tento ideální mikrofón je vždy hlasitější než skutečný, proto výsledná citlivost vychází v záporných hodnotách. Jedná se tedy o rozdíl od předpokládané referenční citlivosti a vyšší číslo nám značí vyšší citlivost/hlasitost [43]. Co se týká posunu frekvence, tak tam není úplně jasné, proč k tomu ději dochází, proto by bylo zapotřebí provést další studii, která už ale není cílem této práce. Z hlediska síly akustického signálu byly pozorovány rozdíly mezi charakteristickými frekvenčními spektry pro jednotlivé vzorky a energie laserového pulzu. Největších rozdílů mezi signály pro jednotlivé vzorky bylo dosaženo pro zelený laser za energie 20 mJ. Graf tohoto spektra je uvedený na obr. 23. Na obr. 24 je graf akustického signálu měřeného s UV laserem o energii pulzu 10 mJ, u které byly pozorovány největší rozdíly mezi signály pro jednotlivé vzorky. Zároveň lze na obou grafech vidět, že mosaz má slabší akustický signál než ocel.

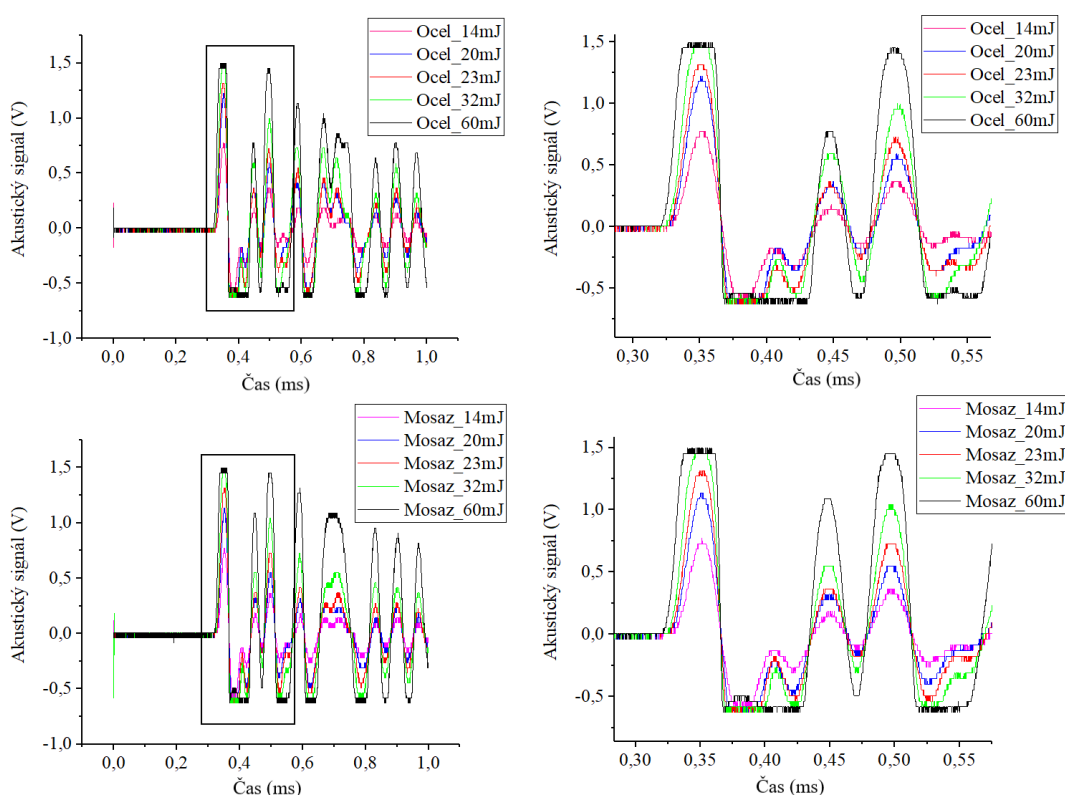


Obr. 23: Graf frekvenčního spektra získaný při měření zeleným laserem ($\lambda = 532 \text{ nm}$) s energií laserového pulzu 20 mJ. Vlevo je graf celého spektra a vpravo pouze vyznačená část.

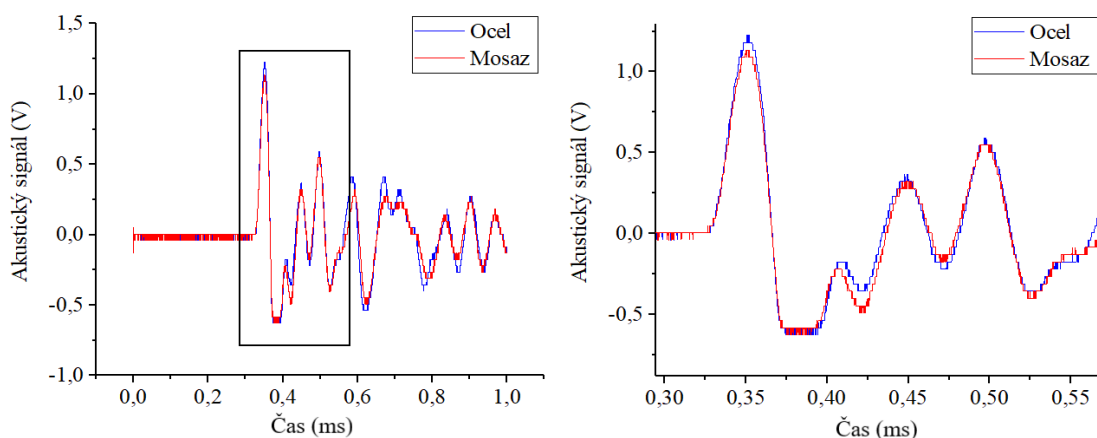


Obr. 24: Graf frekvenčního spektra získaný při měření UV laserem ($\lambda = 266 \text{ nm}$) s energií laserového pulzu 10 mJ. Vlevo je graf celého spektra a vpravo pouze vyznačená část.

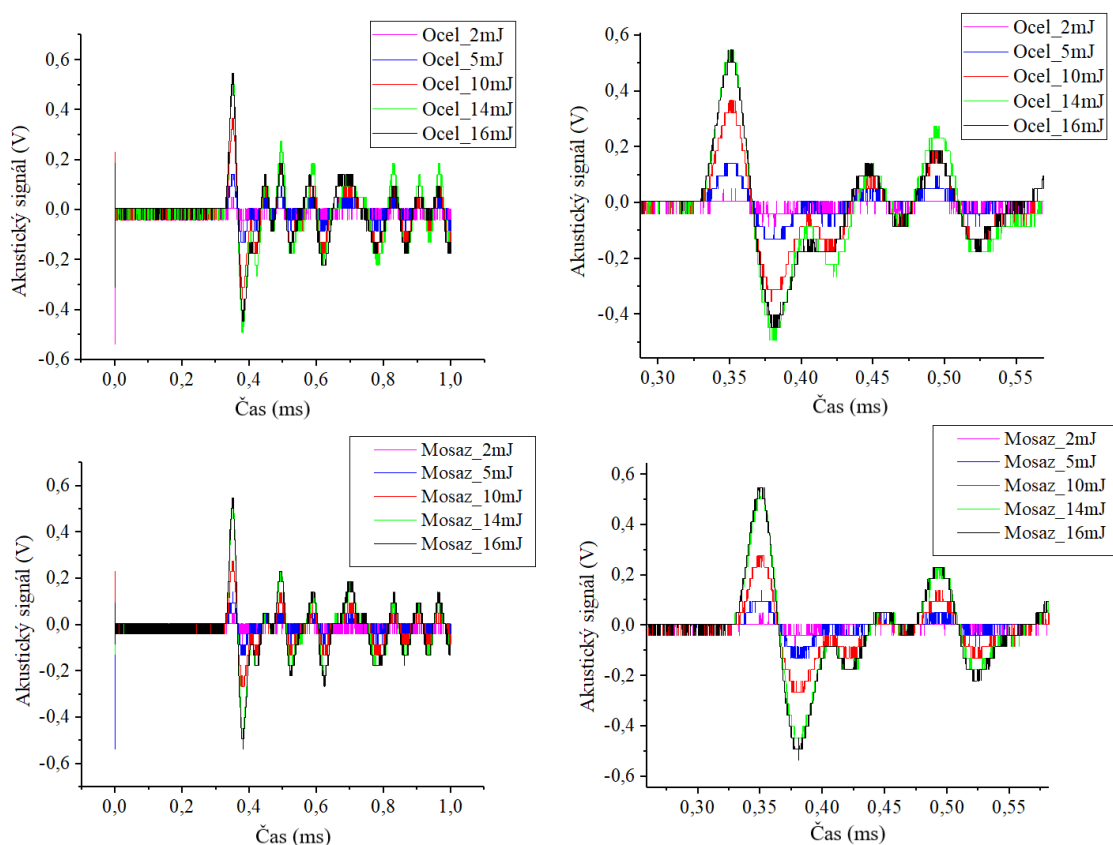
Chování akustického signálu z pohledu časového spektra je podobné jako frekvenční spektrum. I zde lze pozorovat změnu akustického signálu se změnou energie a vzorku, a to takovou, že s rostoucí energií se zvyšuje amplituda signálu. Rozdílem oproti frekvenčnímu spektru je, že nedochází k posunu signálu ve směru osy x, proto průběh křivky zůstává stejný. Na obr. 25 pro zelený laser a obr. 27 pro UV laser je uveden graf, který potvrzuje výše popsané chování akustického signálu pro vzorek oceli a mosazi měřené při použití různých energií. U zeleného laseru (na obr. 25) je navíc dobře viditelná saturace signálu při použití energie pulzu laseru vyšší, než 25 mJ. Zároveň bylo zjištěno, že při použití energie nižší než 20 mJ, je zhoršená rozlišitelnost jednotlivých vzorků. Z těchto výsledků vyplývá, stejně jako u frekvenčního spektra, že pro zelený laser je ideální použití energie pulzu v rozmezí 20 až 25 mJ. Na obr. 26 je uveden graf pro měření se zeleným laser o energii pulzu 20 mJ. V případě použití UV laseru je výhodou, že nedochází k saturaci, protože jsou energie pulzu laseru podstatně nižší než u zeleného laseru, ale zase při použití moc nízkých energií je nevýhodou slabý akustický signál, který je těžko detekovatelný. Proto lze opět pomocí obr. 27 určit ideální energii pro měření, která je 10 mJ. Graf pro tuto energii je znázorněn na obr. 28.



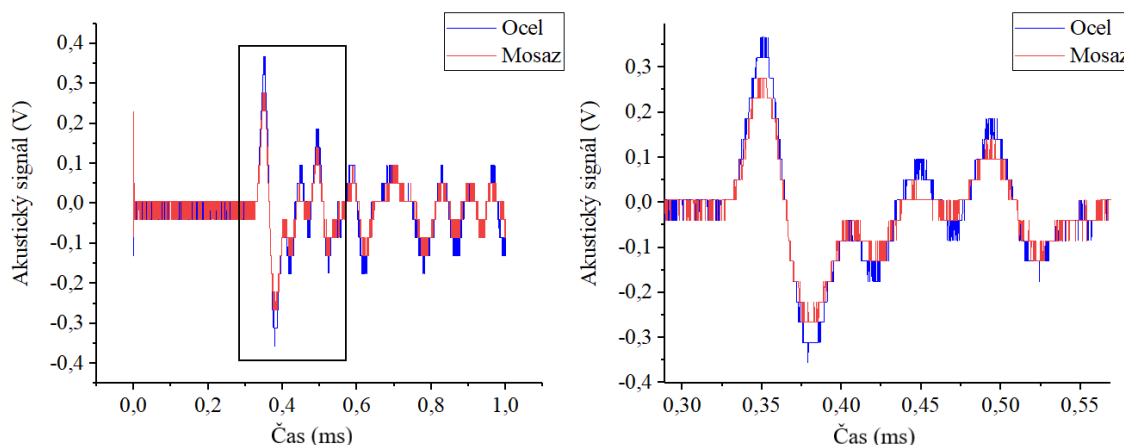
Obr. 25: Graf časového spektra získaného měřením se zeleným laserem ($\lambda = 532 \text{ nm}$) za různých energií laserového pulzu. Vlevo jsou grafy celého časového spektra a vpravo jejich přiblížení ve vyznačené části.



Obr. 26: Graf časového spektra pro zelený laser ($\lambda = 532$ nm) s energií laserového pulzu 20 mJ. Vlevo je graf celého spektra a vpravo pouze vyznačená část.



Obr. 27: Graf časového spektra získaného měřením s UV laserem ($\lambda = 266$ nm) za různých energií laserového pulzu. Vlevo jsou grafy celého časového spektra a vpravo jejich přiblížení ve vyznačené části.



Obr. 28: Graf časového spektra pro UV laser ($\lambda = 266 \text{ nm}$) s energií laserového pulzu 10 mJ. Vlevo je graf celého spektra a vpravo pouze vyznačená část.

Hodnota 0 ms na ose x u časových spekter odpovídá dopadu laseru na vzorek.

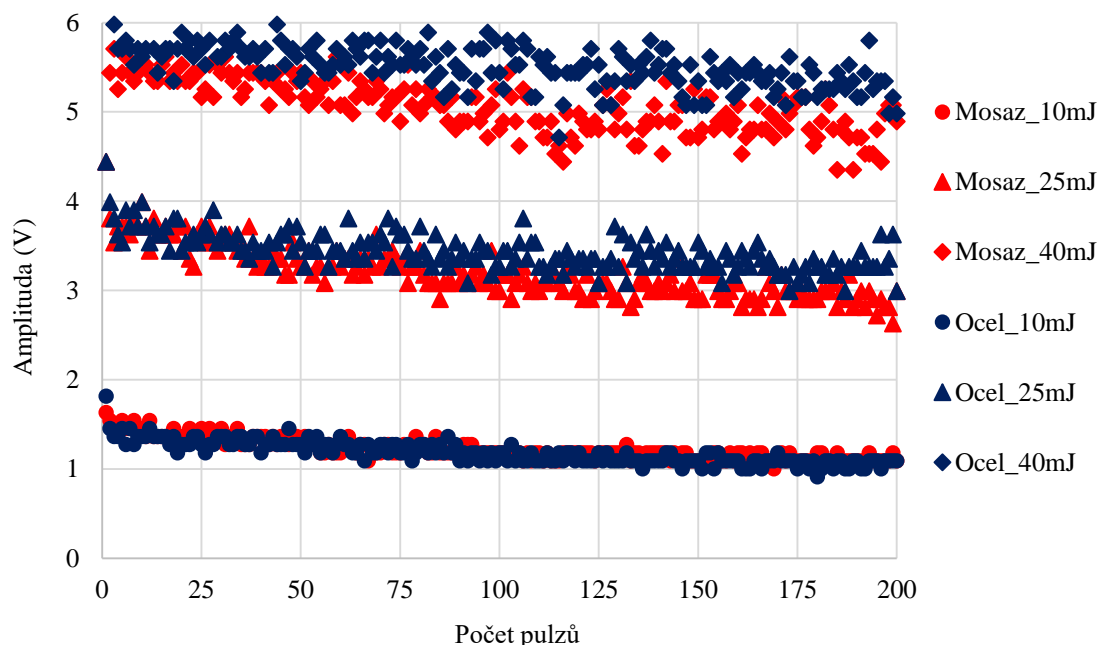
Z dat je patrné, že v případě UV laseru je viditelný výraznější rozdíl mezi akustickými signály pro jednotlivé vzorky, ale tím, že v této oblasti bylo zatím celkově provedeno malé množství výzkumů, bylo by potřeba pro potvrzení provést rozsáhlejší měření.

5.3.2. Chování akustického signálu se změnou experimentálního nastavení

Další část experimentu byla zaměřena na pochopení a popis chování akustického signálu v závislosti na změnách různých parametrů experimentálního nastavení. Byl sledován vliv experimentálního nastavení na amplitudu časového spektra, přičemž vždy byla vyhodnocována amplituda prvního maxima po ablaci.

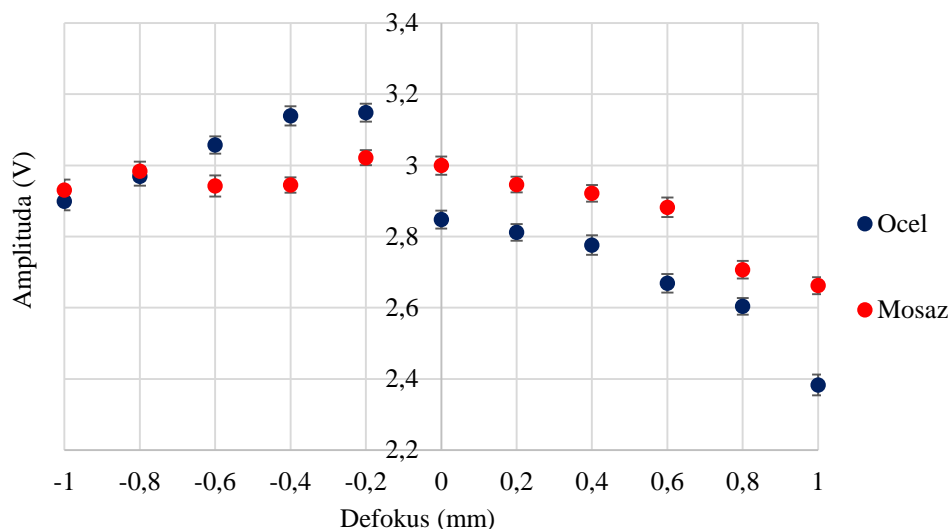
Prvním zkoumaným parametrem byl vliv energie laserového pulzu, spolu s rostoucím počtem pulzů, na amplitudu signálu. Toto měření probíhalo se zeleným laserem a svazek byl na vzorek zaostřený plan-konvexní čočkou s ohniskovou vzdáleností 75 mm. Tento vliv byl testován pro vzorky oceli a mosazi za postupného zvyšování energie od 5 do 40 mJ s krokem 5 mJ při hloubkovém profilování s 200 výstřely do místa. Graf získaných dat pro oba vzorky s vybranými energiemi (10, 25 a 40 mJ) je uveden na obr. 29. U obou vzorků byl pozorován pozvolný pokles amplitudy akustického signálu s rostoucím počtem výstřelů do jednoho místa, přičemž s rostoucí energií byl tento pokles strmější. Zároveň je z grafu zřejmé, že s rostoucí energií roste amplituda signálu, která je pro vyšší energie nižší u mosazného vzorku, kde je pozorovaný i strmější pokles amplitudy s počtem výstřelů. Dále lze na grafu pozorovat výrazně vyšší amplitudu pro první 2-3 laserové pulzy, které souvisí

s formováním kráteru. Relativní směrodatná odchylka s rostoucí energií klesá, pro energii laserového pulzu 10 mJ se pohybuje v rozmezí 10-15 %, pro energii 25 mJ je přibližně 7 % a pro 40 mJ je kolem 6 %. Výrazně vyšší odchylka pro nižší energii může být způsobená vznikem slabšího akustického signálu.



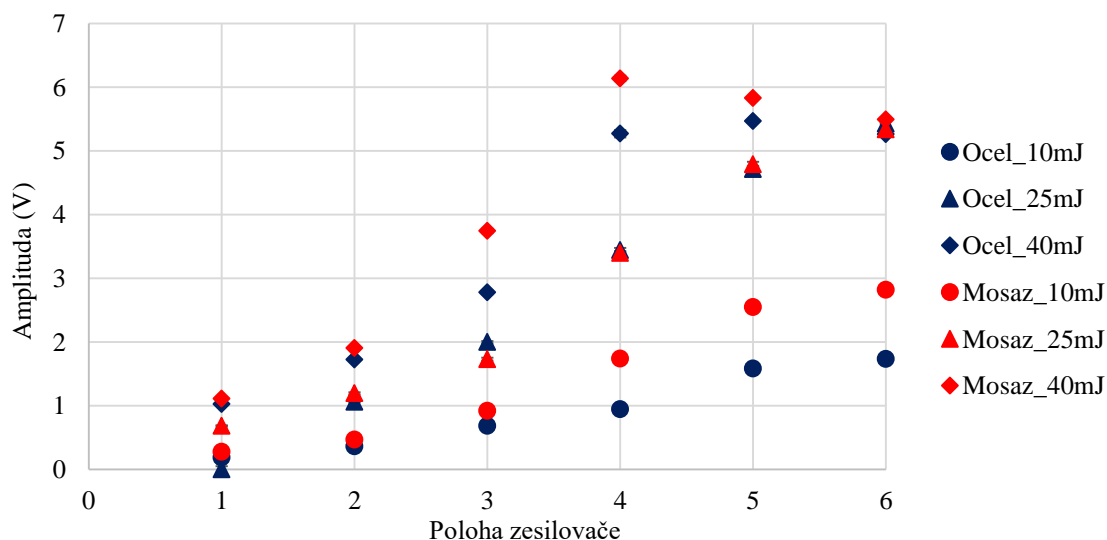
Obr. 29: Graf porovnání vlivu počtu výstřelů do jednoho místa a energie laserového pulzu na amplitudu akustického signálu pro ocel a mosaz.

Dále byl zjišťován vliv polohy zaostření laserového svazku vůči povrchu vzorku, tzv. defokus na amplitudu akustického signálu. Toto měření probíhalo opět se zeleným laserem při energii laserového pulzu 20 mJ, ale pro zaostření svazku na vzorek se zde použil fused silica triplet o ohniskové vzdálenosti 50 mm. Defokus svazku byl měněný od -1 do +1 mm s krokem 0,2 mm. Záporná hodnota defokusu značí zaostření svazku pod povrchem vzorku a kladná naopak zaostření nad povrchem vzorku. Z obr. 30 je zřejmé, že defokus laserového svazku má menší vliv na amplitudu akustického signálu pro mosazný vzorek, přičemž nejvyšší hodnota amplitudy signálu znamená nejlepší zaostření svazku na vzorek.



Obr. 30: Vliv defokusu svazku na amplitudu akustického signálu pro ocel a mosaz.

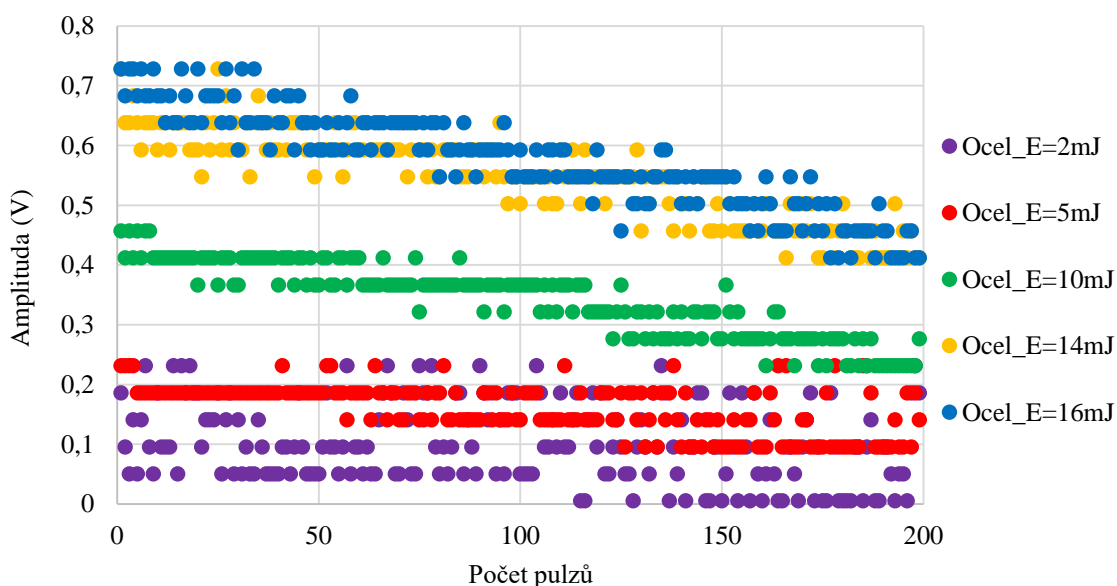
V další části bylo provedeno testování vlivu nastavení polohy zesilovače na akustický signál, přičemž zesilovač použitý při experimentu má ovládání zesilování v podobě šestipolohového otočného knoflíku. Polohy zesilovače s čísly 1 – 6 značí v grafu polohu otočného knoflíku v pořadí od minimálního zesílení k maximálnímu. Při tomto měření byl opět použit zelený laser s předchozím typem fokusační čočky. Měření probíhalo za energie laserového pulzu 10, 25 a 40 mJ (5, 13 a 21 GW/cm²) pro ocel i mosaz. Z grafu závislosti amplitudy akustického signálu na poloze zesilovače (zobrazeno na obr. 31) je vidět nelineární závislost, což způsobuje, že za určitého zesílení akustického signálu jsou vzorky velmi těžce rozlišitelné nebo dokonce nerozlišitelné. Z tohoto důvodu byla pro zbývající část experimentu zvolena třetí poloha zesilovače, která se zdála být nejvhodnější pro dobrou rozlišitelnost jednotlivých vzorků.



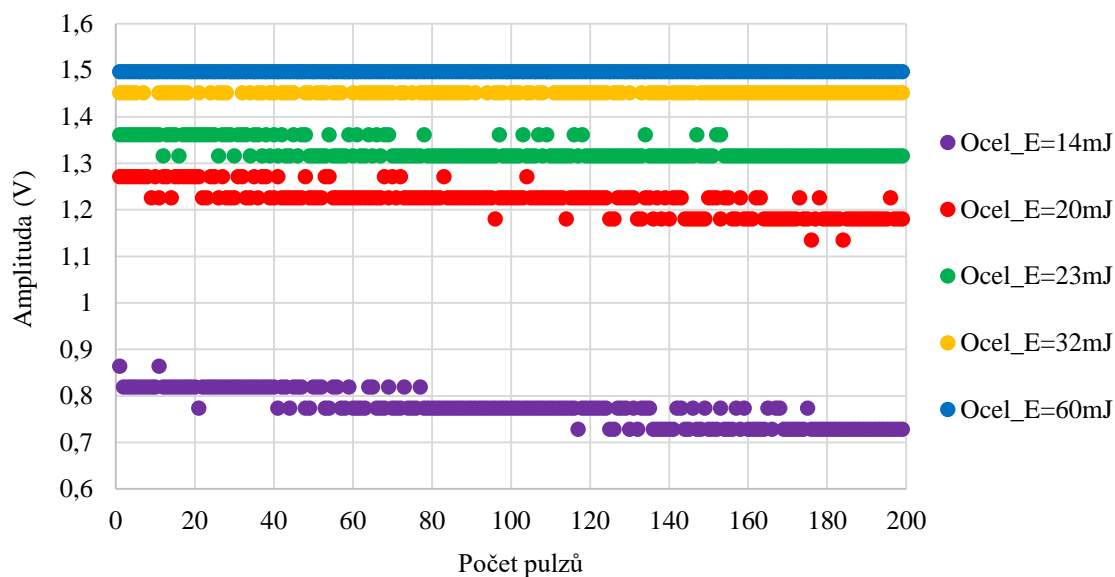
Obr. 31: Vliv polohy zesilovače na amplitudu akustického signálu.

Předposledním zkoumaným parametrem byl vliv vlnové délky použitého laseru. Při měření bylo posuzováno chování akustického signálu při hloubkovém profilování s 200 výstřely do místa za použití zeleného a UV laseru. Svazek byl opět zaostřován předchozím typem čočky (fused silica triplet o ohniskové vzdálenosti 50 mm). Toto testování probíhalo opět na vzorcích oceli i mosazi. Energie pulzu použité pro UV laser byly 2, 5, 10, 14 a 16 mJ a pro zelený laser 14, 20, 23, 32 a 60 mJ.

Na obr. 32 je uvedený graf závislosti amplitudy akustického signálu na počtu výstřelů pro měření s UV laserem, kdy měření probíhalo na oceli. Stejně jako u předchozích experimentů i zde s rostoucí energií roste amplituda a s počtem výstřelů dochází k jejímu poklesu, který je výrazně strmější pro UV laser. Stejný graf, ale pro zelený laser, je na porovnání uveden na obr. 33. U tohoto grafu lze pozorovat při energii nad 25 mJ saturaci akustického signálu. Tato saturace byla už znázorněna u obr. 25, časového spektra pro zelený laser.

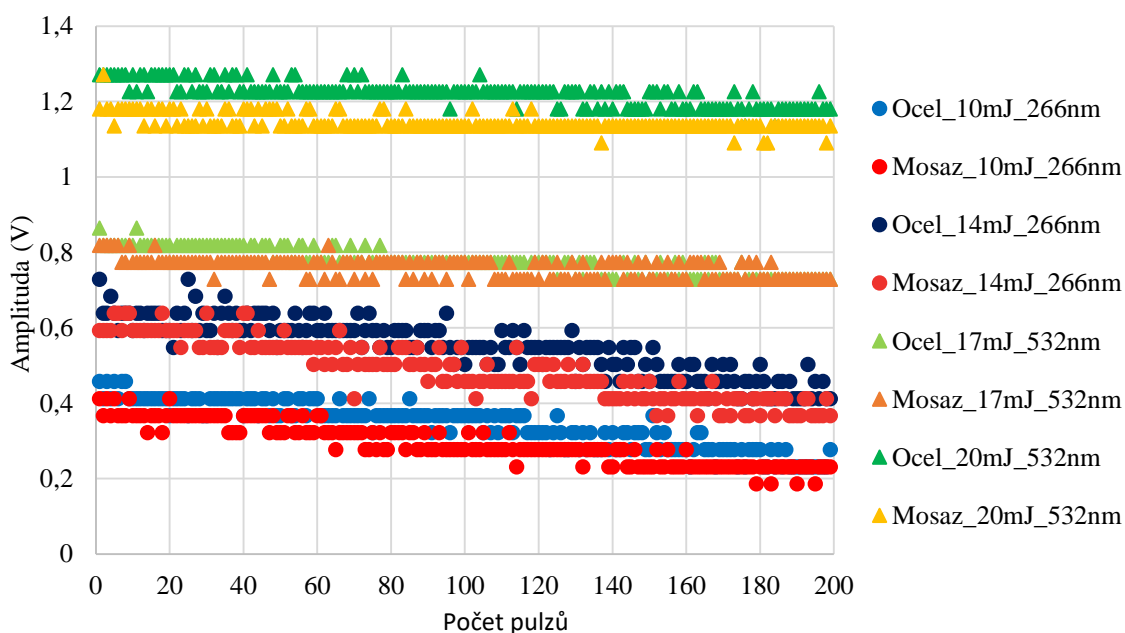


Obr. 32: Graf závislosti amplitudy akustického signálu na počtu pulzů do jednoho místa pro ocel měřenou UV laserem za různé energie.



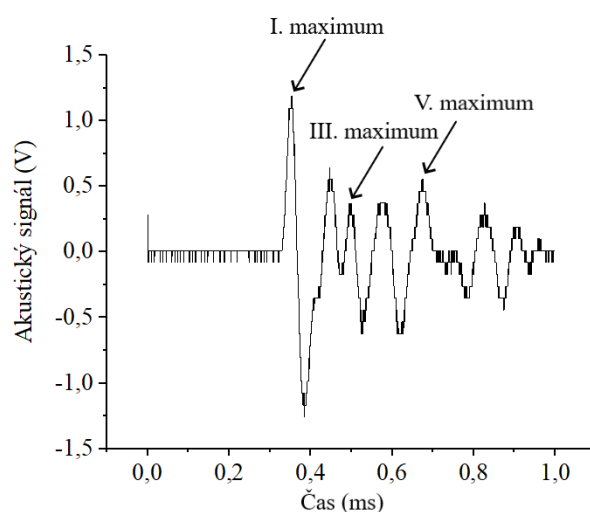
Obr. 33: Graf závislosti amplitudy akustického signálu na počtu pulzů do jednoho místa pro ocel měřený zeleným laserem za různé energie laserového pulzu.

Na obr. 34 je uveden graf porovnání tohoto vlivu pro oba vzorky při vybraných energiích. Pro UV laser lze pozorovat částečnou rozlišitelnost vzorků za jakékoliv energie, ale u zeleného laseru je výrazně lepší rozlišitelnost při energii pulzu 20 mJ, pod i nad se již rozlišitelnost zhoršuje.

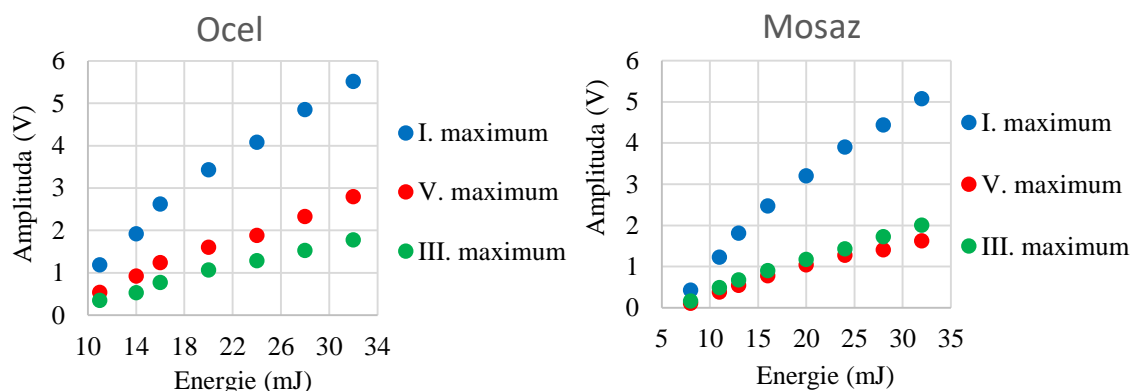


Obr. 34: Porovnání vlivu vlnové délky na amplitudu v závislosti na počtu pulzů pro mosaz a ocel za vybraných energií laserového pulzu.

Posledním zkoumaným parametrem byla volba maxima v případě okamžité amplitudy časového spektra. Při všech předchozích zpracováních byla vyhodnocována amplituda prvního maxima. Nevýhodou u tohoto maxima je, že u zeleného laseru při vyšších energiích pulzu dochází k saturaci právě u tohoto lokálního maxima, proto se porovnával vztah mezi jednotlivými maximy. Na obr. 35 jsou vyznačena maxima, která byla vyhodnocena. Na obr. 36 lze vidět, že závislost amplitudy daného maxima na energii laserového pulzu se přibližuje lineární závislosti. Tento fakt může posloužit při měření akustického signálu za vyšších energií při budoucích experimentech.



Obr. 35: Označená zvolená maxima pro vyhodnocení vztahu mezi nimi.

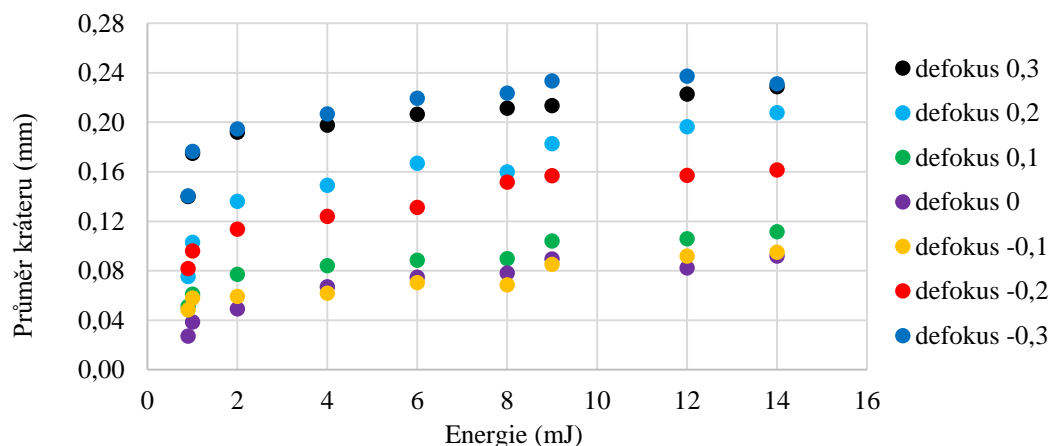


Obr. 36: Graf vztahu volby pořadí zvoleného maxima pro mosaz a ocel.

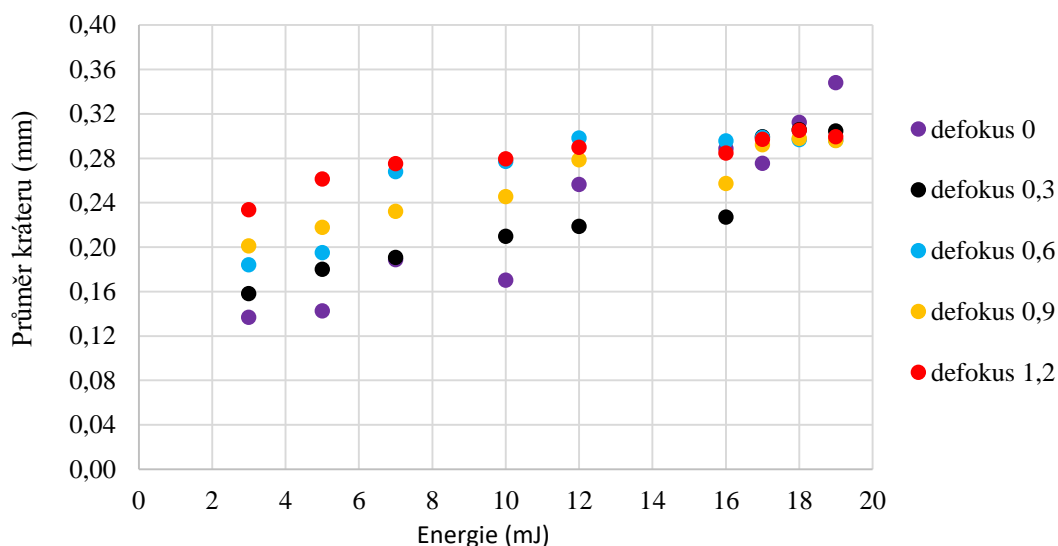
5.3.3. Studie vztahu mezi průměrem kráteru a akustickou intenzitou

Další část experimentu byla zaměřena na zjištění vztahu mezi akustickým signálem a průměrem vzniklého kráteru po ablaci, který lze také použít pro standardizaci emisního signálu. Studie byla opět provedena pro obě vlnové délky laseru. Pro zaostření svazku byl použit u UV laseru mikroobjektiv a u zeleného laseru dříve používaný fused silica triplet. Měření bylo provedeno na vzorku oceli pro 9 energií a různé defokusy.

Výsledné grafy závislosti průměru krátera na energii laserového pulzu pro jednotlivé vlnové délky jsou uvedeny na obr. 37-40. Na obr. 37 je vykreslen graf závislosti průměru krátera na energii laserového pulzu pro UV laser. Na obr. 38 je uveden graf stejné závislosti, ale pro zelený laser. Z těchto dvou grafů je zřejmé, že v případě správně zaostřeného svazku na vzorek je průměr krátera nejmenší. S rostoucí hodnotou rozostření svazku a s rostoucí energií laserového pulzu roste i průměr krátera. Z uvedených grafů lze ještě vyčíst menší průměr krátera pro nižší vlnovou délku.



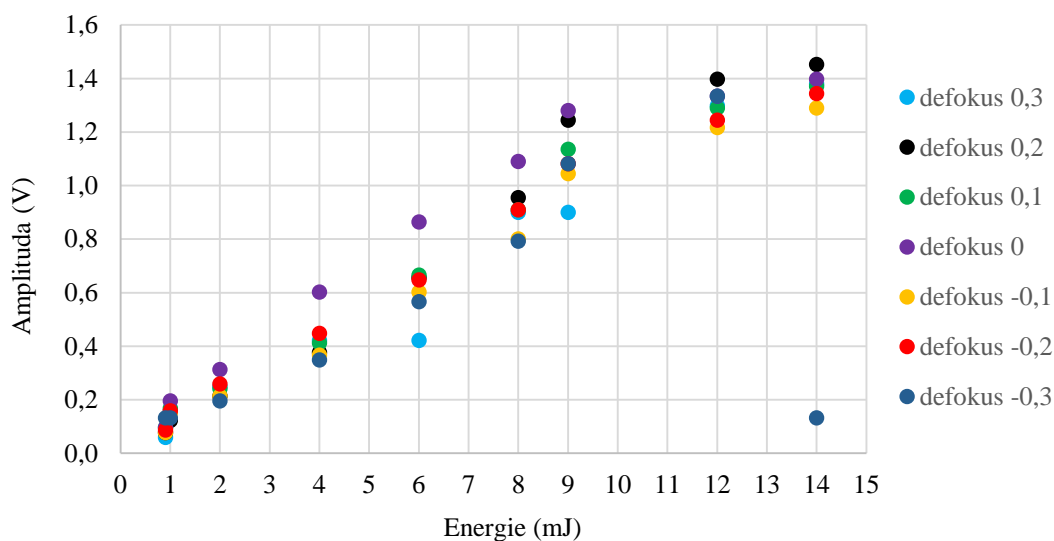
Obr. 37: Graf závislosti průměru krátera na energii laseru pro různé defokusy měřené na oceli s UV laserem.



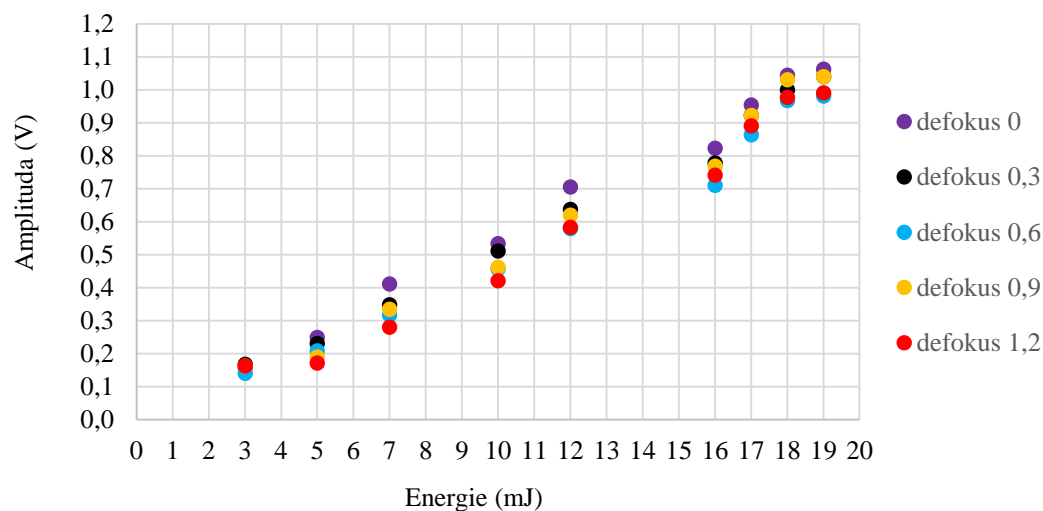
Obr. 38: Graf závislosti průměru krátera na energii laseru pro různé defokusy měřené na oceli zeleným laserem.

Na obr. 39 je uveden graf závislosti amplitudy akustického signálu na energii pro UV laser a na obr. 40 pro zelený laser. Z těchto dvou grafů vyplývá, že v případě

zaostření svazku na vzorek je chování akustického signálu opačné oproti průměru kráteru, protože amplituda akustického signálu nabývá při zaostření nejvyšších hodnot a s rozostřením její hodnota klesá. Vliv rostoucí energie je stejný jako u průměru kráteru, takže s rostoucí energií laserového pulzu dochází k růstu amplitudy akustického signálu. Dále při porovnání těchto dvou grafů lze zjistit, že při použití laseru s nižší vlnovou délkou a přibližně stejnou energií laserového pulzu nabývá amplituda akustického signálu vyšších hodnot. Poslední informace, kterou lze z grafů získat, je, že při použití zeleného laseru je amplituda akustického signálu ovlivňována méně.



Obr. 39: Graf závislosti amplitudy na energii pro různé defokusy měřené na oceli s UV laserem.



Obr. 40: Graf závislosti amplitudy na energii pro různé defokusy měřené na oceli se zeleným laserem.

V této části výzkumu bylo tedy zjištěno, že v případě správně zaostřeného svazku na povrch vzorku vzniká kráter s nejmenším průměrem a největším akustickým signálem. Další informací, která z této části výzkumu vyplynula, je, že při použití laseru s kratší vlnovou délkou vzniká kráter s menším průměrem, ale je zaznamenán vyšší akustický signál.

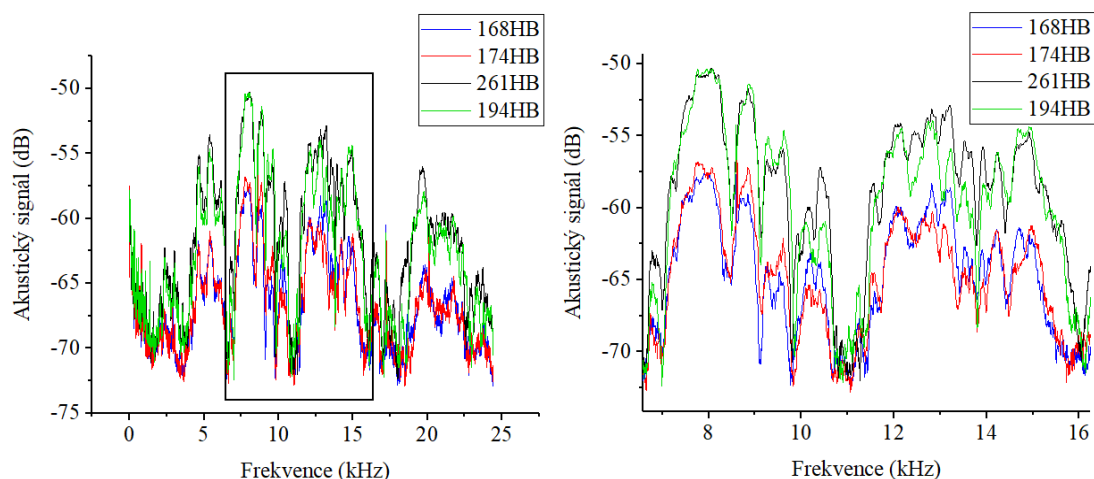
5.3.4. Frekvenční a časové spektrum vzorků s různou tvrdostí

Na základě předchozích výsledků a studií, kdy měření probíhalo na vzorcích s rozdílným chemickým i fyzikálním matričním jevem, byla další část experimentu zaměřena na vzorky se stejným chemickým, ale rozdílným fyzikálním matričním jevem. V této části experimentu bylo cílem zjistit, jestli lze pomocí akustického signálu pozorovat rozdílné signály i u těchto vzorků a případně jaká vlnová délka je nejvhodnější pro toto měření.

Pro tento experiment byly k dispozici 4 vzorky oceli se stejným chemickým složením, ale rozdílnou tvrdostí. Zkouška tvrdosti u těchto vzorků byla provedena dle Brinella. Měřené vzorky měly tyto tvrdosti: 168 HB, 174 HB, 261 HB a 194 HB. Zkratka HB značí Brinellovu tvrdost z anglického názvu Brinell Hardness.

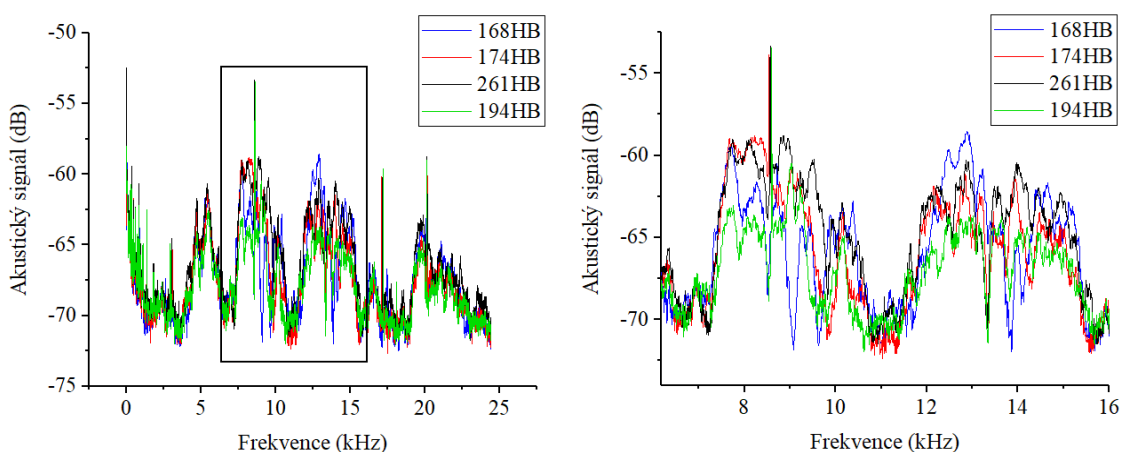
Během experimentu bylo opět vyhodnocováno chování akustického signálu těchto vzorků podle získaných frekvenčních a časových spekter pro zelený i UV laser. Pro zelený laser bylo měření provedeno s energií laserového pulzu 14, 20 a 29 mJ (8, 10 a 15 GW/cm²). Pro UV laser byla použita energie laserového pulzu 5, 10 a 14 mJ (30, 59 a 82 GW/cm²). Měření probíhalo formou hloubkového profilování s 200 pulzy do jednoho místa a výsledné grafy byly získány zprůměrováním spekter jednotlivých pulzů.

Na základě vyhodnocení grafů bylo opět ověřeno, že pro měření se zeleným laserem je vhodné použít energii laserového pulzu 20 mJ. Graf frekvenčního spektra pro různé tvrdosti, získaný při měření zeleným laserem o energii laserového pulzu 20 mJ, je na obr. 41. Podle tohoto grafu lze říci, že dochází ke zvyšování akustického signálu do určité tvrdosti, a poté zůstává akustický signál konstantní nebo se lehce snižuje. Toto chování akustického signálu u různě tvrdých vzorků bylo popsáno i v článku [42]. V tomto experimentu lze pozorovat nejsilnější signál pro vzorek o tvrdosti 194 HB s tím, že pro tvrdost 261 HB už je tento signál o něco slabší.



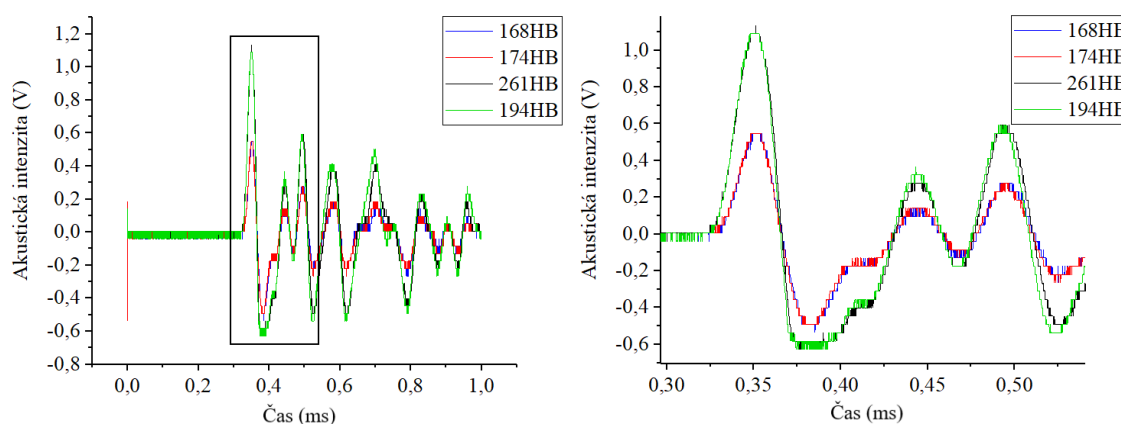
Obr. 41: Frekvenční spektrum vzorků s různou tvrdostí měřených zeleným laserem ($\lambda = 532 \text{ nm}$) o energii laserového pulzu 20 mJ získané hloubkovým profilováním (200 pulzů do místa). Vlevo je graf celého spektra a vpravo pouze vyznačená část.

Při použití UV laseru oproti zelenému laseru bylo toto chování akustického signálu pro různě tvrdé vzorky rozdílné. Při pohledu na obr. 42, kde je graf frekvenčního spektra pro UV laser, nelze pozorovat nejsilnější akustický signál pro vzorek s tvrdostí 194 HB, ale naopak nejslabší. A nejvyššího akustického signálu zde dosahuje vzorek s tvrdostí 174 HB. Lze tedy konstatovat, že při měření vzorků se stejným chemickým, ale rozdílným fyzikálním matričním jevem, by bylo vhodnější používat pro měření zelený laser, ale tuto úvahu by bylo potřeba ověřit dalším výzkumem, což už by bylo nad rámec této práce.

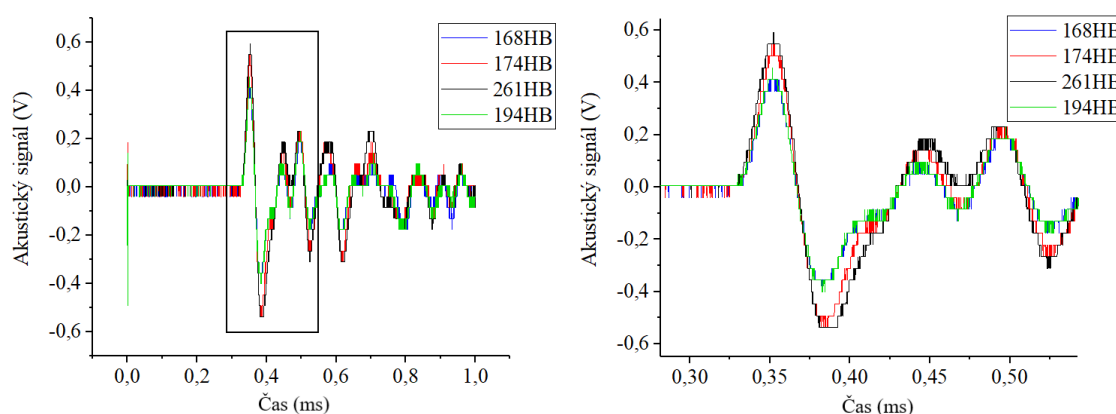


Obr. 42: Frekvenční spektrum vzorků s různou tvrdostí měřených UV laserem ($\lambda = 266 \text{ nm}$) o energii laserové pulzu 10 mJ získané hloubkovým profilováním (200 pulzů do místa). Vlevo je graf celého spektra a vpravo pouze vyznačená část.

V případě pozorování akustického signálu z pohledu časového průběhu okamžité amplitudy signálu je rozdíl v akustickém signálu mezi některými vzorky obtížněji pozorovatelný, protože je velmi malý. Graf časového průběhu okamžité amplitudy signálu pro zelený laser je zobrazen na obr. 43. U tohoto grafu spolu splývají amplitudy vzorků s tvrdostí 194 HB a 261 HB a zároveň spolu splývají amplitudy vzorků s tvrdostí 168 HB a 174 HB. U stejného grafu, ale pro UV laser, který je uvedený na obr. 44, dochází také k tomuto splývání, jenom zde splývají vzorky s jinou tvrdostí (vzorek 174 HB s 261 HB a vzorek 168 HB se 194 HB). Při prozkoumání dat z hlediska hodnoty amplitudy a ne vyobrazení grafu, lze mezi splývajícími vzorky pozorovat alespoň malé rozdíly.



Obr. 43: Časové spektrum vzorků s různou tvrdostí měřených zeleným laserem ($\lambda = 532$ nm) o energii laserového pulzu 20 mJ získané hloubkovým profilováním (200 pulzů do místa). Vlevo je graf celého spektra a vpravo pouze vyznačená část.



Obr. 44: Časové spektrum vzorků s různou tvrdostí měřených UV laserem ($\lambda = 266$ nm) o energii laserového pulzu 10 mJ získané hloubkovým profilováním (200 pulzů do místa). Vlevo je graf celého spektra a vpravo pouze vyznačená část.

5.4. Korelace akustického a emisního signálu vzorků s různou tvrdostí

Vzhledem k tomu, že použití akustického signálu pro standardizaci emisního signálu je novodobě řešenou problematikou, tak je na toto téma zveřejněno malé množství publikací, na kterých by šel tento výzkum postavit. Proto bylo zapotřebí provést základní výzkum, který zahrnoval všechny předchozí studie, během kterých bylo cílem optimalizovat experimentální sestavu, sledovat chování akustického signálu za různých podmínek a stanovit si způsob jeho zpracování. Teprve až po vyhodnocení předchozích dat bylo možné provést studii na korelaci akustického signálu s emisním signálem.

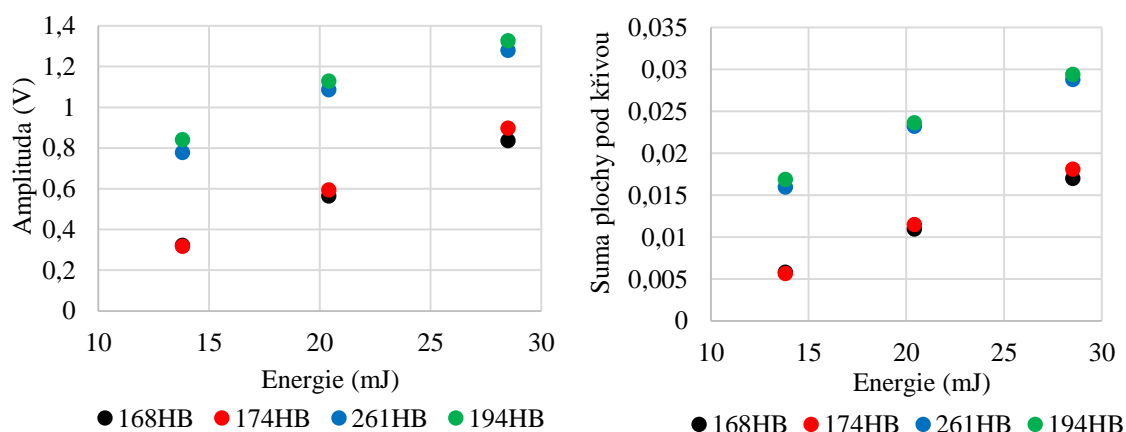
V této práci byla korelace akustického a emisního signálu zjišťována u vzorků s různou tvrdostí při hloubkovém profilování s 200 pulzy do jednoho místa. Měření opět probíhalo pro dvě vlnové délky laseru. U zeleného laseru byla energie laserového pulzu nastavena na 14, 20 a 29 mJ a u UV laseru bylo měření prováděno za energie laserového pulzu 5, 10 a 14 mJ.

Pro obě vlnové délky byly během měření zaznamenávány akustické a emisní signály. Tyto signály byly dále zpracovávány v programu LIBS Analyzer. Pomocí tohoto programu byly z akustického signálu pro jednotlivé vzorky a energie laserového pulzu získány dva parametry, a to průměrná hodnota intenzity prvního maxima akustického signálu z 200 pulzů a průměrná hodnota jeho sumy plochy pod křivkou. Tyto hodnoty jsou pro zelený laser uvedeny v tab. 1 a pro UV laser v tab. 2.

Při vykreslení závislosti těchto dvou parametrů (amplitudy a sumy plochy pod křivkou prvního maxima akustického signálu) na energii laserového pulzu, získáme grafy uvedené na obr. 45 pro zelený laser a na obr. 46 pro UV laser. U grafu pro zelený laser (obr. 45) lze pozorovat lineární průběh pro oba parametry. Zároveň je zde zřejmé, že amplituda akustického signálu je nejvyšší pro vzorek s tvrdostí 194 HB. Ke stejnému výsledku se dospělo i dříve, a to při pozorování frekvenčního spektra, které je na obr. 41. Novým zjištěním je, že tento vzorek má i nejvyšší hodnotu sumy plochy pod křivkou. V grafu pro UV laser (obr. 45) lze stejně jako u frekvenčního spektra (obr. 42) pozorovat oproti zelenému laseru odlišné chování různě tvrdých vzorků. Zde má nejvyšší amplitudu akustického signálu vzorek s tvrdostí 174 HB, ale v případě sumy plochy pod křivkou dosahuje nejnižší hodnoty.

Tab. 1: Zprůměrované hodnoty (200 pulzů) amplitudy a sumy plochy pod křivkou pro jednotlivé vzorky a energie laserového pulzu. Měřeno se zeleným laserem ($\lambda = 532 \text{ nm}$).

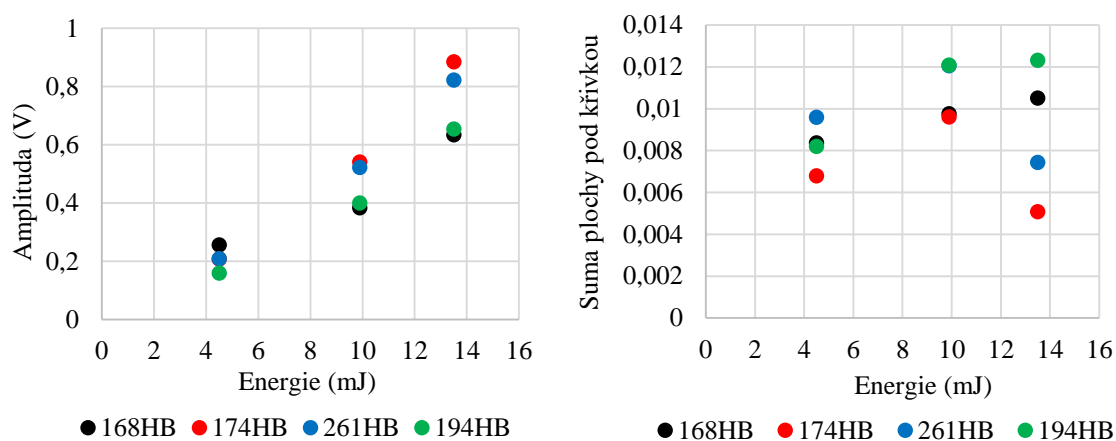
E (mJ)	14	20	29	14	20	29
Tvrdost	Amplituda (V)			Suma plochy pod křivkou		
168 HB	0,322	0,564	0,837	0,006	0,011	0,017
174 HB	0,317	0,593	0,897	0,006	0,012	0,018
261 HB	0,778	1,087	1,279	0,016	0,023	0,029
194 HB	0,841	1,129	1,326	0,017	0,024	0,030



Obr. 45: Vlevo graf závislosti amplitudy akustického signálu na energii laserového pulzu pro různé tvrdosti vzorku a vpravo graf závislosti sumy plochy pod křivkou na energii laserového pulzu pro různé tvrdosti. Měřené se zeleným laserem ($\lambda = 532 \text{ nm}$).

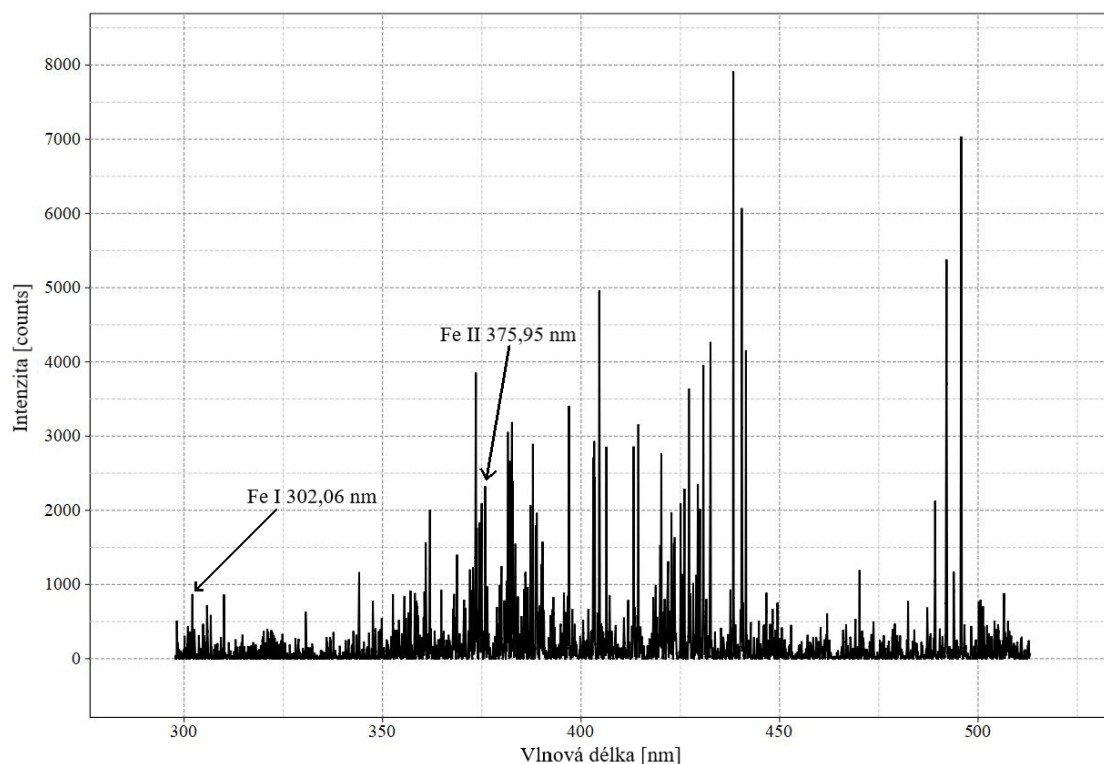
Tab. 2: Zprůměrované hodnoty (200 pulzů) amplitudy a sumy plochy pod křivkou pro jednotlivé vzorky a energie laserového pulzu. Měřeno s UV laserem ($\lambda = 266$ nm).

E (mJ)	14	20	29	14	20	29
Tvrдост	Amplituda (V)			Suma plochy pod křivkou		
168 HB	0,256	0,384	0,634	0,008	0,010	0,011
174 HB	0,208	0,541	0,885	0,007	0,011	0,005
261 HB	0,209	0,522	0,829	0,010	0,012	0,007
194 HB	0,160	0,400	0,654	0,008	0,013	0,012



Obr. 46: Vlevo graf závislosti amplitudy akustického signálu na energii laserového pulzu pro různé tvrdosti vzorku a vpravo graf závislosti sumy plochy pod křivkou na energii laserového pulzu pro různé tvrdosti. Měřeno se UV laserem ($\lambda = 266$ nm).

Emisní signál byl zpracováván pomocí stejného programu. Z emisních spekter byly vybrány pro další zpracování dvě emisní čáry železa, a to Fe I 302,06 nm a Fe II 375,95 nm. Tyto čáry byly vybrány na základě běžného používání v spektroskopické komunitě. Vybrané emisní čáry jsou znázorněny na obr. 47.



Obr. 47: Emisní spektrum vzorku s tvrdostí 168 HB měřené zeleným laserem o energii 20 mJ s vyznačenými emisními čarami pro Fe I 302,06 nm a Fe II 375,95 nm.

Pro jednotlivé vzorky a energie laserového pulzu byla pomocí programu LIBS Analyzer získána z emisního spektra průměrná hodnota maximální intenzity vybraných emisních čar ze všech pulzů (200 spekter) a průměrná hodnota sumy plochy pod křivkou zvolených emisních čar. Poměr hodnot maximálních intenzit těchto čar a také poměr hodnot jejich sum obsahu plochy pod křivkou byly dále použity pro zjištění korelace akustického signálu s emisním signálem.

Pro vyhodnocení korelace emisního a akustického signálu bylo využito Pearsonova korelačního koeficientu, který nám určuje velikost závislosti jednoho parametru na druhém. Hodnota tohoto koeficientu byla sledovaná pro více způsobů korelace. U prvního způsobu byla korelována amplituda akustického signálu s maximální intenzitou poměru zvolených emisních čar nebo se sumou obsahu plochy pod křivkou poměru zvolených emisních čar. U druhého způsobu byla korelována hodnota sumy plochy pod křivkou akustického signálu opět s maximální intenzitou poměru zvolených emisních čar nebo se sumou plochy pod křivkou poměru zvolených emisních čar. Výsledné hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu pro jednotlivé způsoby korelace jsou uvedeny v tab. 3 pro zelený laser a v tab. 4 pro UV laser.

Tab. 3: Výsledné hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu při použití uvedených parametrů pro korelaci získaných při měření zeleným laserem.

Tvrдост	Korelace s amplitudou akustického signálu		Korelace se sumou plochy pod křivkou akustického signálu	
	Maximální intenzita	Suma plochy pod křivkou	Maximální intenzita	Suma plochy pod křivkou
168 HB	- 0,119	0,912	-0,132	0,906
174 HB	0,306	0,995	0,316	0,996
261 HB	0,991	0,956	0,997	0,937
194 HB	0,873	0,929	0,902	0,951

Tab. 4: Výsledné hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu při použití uvedených parametrů pro korelaci získaných při měření UV laserem.

Tvrдост	Korelace s amplitudou akustického signálu		Korelace se sumou plochy pod křivkou akustického signálu	
	Maximální intenzita	Suma plochy pod křivkou	Maximální intenzita	Suma plochy pod křivkou
168 HB	-0,813	-0,787	-0,964	-0,956
174 HB	-0,974	-0,951	0,164	0,080
261 HB	-0,924	-0,918	0,078	0,063
194 HB	-0,998	-0,892	-0,848	-0,573

Podle výsledků u zeleného laseru nejlépe koreluje amplituda akustického signálu se sumou plochy pod křivkou poměru zvolených emisních čar. Dále dobré korelace dosahuje i suma plochy pod křivkou akustického signálu se sumou plochy pod křivkou poměru zvolených emisních čar. Pro UV laser jsou u všech zvolených korelačních postupů antikorelace, proto by zde pro ověření a odůvodnění bylo potřeba provést další hlubší experiment, který už by byl nad rámec této práce.

5.5. Výsledky

V první části experimentu (kap. 5.3.1.) bylo cílem zobrazení a porovnání akustického signálu z pohledu frekvence a časového průběhu okamžité amplitudy signálu. Výsledky vyplývající z těchto dvou způsobů zobrazení byly stejné. Bylo zjištěno, že použitá vlnová délka laseru a energie laserového pulzu ovlivňuje rozdíl v amplitudě akustického signálu mezi vzorky. Největšího rozdílu akustických signálů mezi měřenými vzorky bylo dosaženo pro zelený laser při energii laserového pulzu 20 mJ a pro UV laser při energii laserového pulzu 10 mJ. Zároveň bylo zjištěno, že při zkoumání vzorků oceli a mosazi je tento rozdíl větší při použití UV laseru.

V dalším kroku experimentu byl zjišťován vliv různých parametrů na akustický signál z pohledu časového průběhu okamžité amplitudy akustického signálu. Výsledky této studie napomohly k určení vhodného experimentálního nastavení pro další měření a také k lepšímu pochopení chování akustického signálu v závislosti na zkoumaných parametrech. Zkoumanými parametry byl vliv energie laserového pulzu, defokusu laserového svazku, nastavení zesilovače, vlnové délky a volba pořadí použitého maxima pro další zpracování. Z výsledků uvedených v kapitole 5.3.2. bylo určeno optimální nastavení experimentu pro další měření. Při použití zeleného laseru bylo dosaženo nejlepších výsledků pro energii laserového pulzu 20 mJ a pro UV laser 10 mJ. Z hlediska nastavení zesilovače byla zvolena třetí poloha otočného knoflíku, při které byly pozorovány největší rozdíly v amplitudě akustického signálu mezi vzorky.

Po zjištění vlivu různého experimentálního nastavení na akustický signál byl experiment v další části přesunut k porovnání vlivu určitých parametrů na průměr kráteru a akustický signál. Tyto výsledky byly následně porovnány mezi sebou a z tohoto porovnání bylo zjištěno, že nejmenší průměr kráteru a nejvyšší amplitudu akustického signálu získáme při správném zaostření vzorku. Další vyplývající informací bylo, že při použití laseru s kratší vlnovou délkou získáme menší průměr kráteru a vyšší amplitudu akustického signálu.

V předchozích studiích bylo měření vždy prováděno na vzorcích oceli a mosazi. Tyto vzorky mají rozdílný chemický i fyzikální matriční jev, proto další část experimentu byla zaměřena na vzorky se stejným matričním jevem, ale rozdílným fyzikálním. Při tomto měření byly použity vzorky s rozdílnou tvrdostí. Cílem bylo zjistit, jestli lze pomocí akustického signálu rozlišit i takové vzorky, které jsou rozdílné pouze

ve své tvrdosti. V této části byl akustický signál pozorován z pohledu frekvence a časového průběhu okamžité amplitudy signálu. Měření bylo prováděno pro zelený laser a UV laser. Mezi jednotlivými vzorky byl pozorován rozdíl v intenzitě akustického signálu, ale pro frekvenční spektrum byl tento rozdíl výraznější. Při porovnání výsledků pro zelený a UV laser bylo zjištěno rozdílné chování pro jednotlivé vzorky. Chování pro zelený laser odpovídá části výzkumu v článku [42]. Z hlediska UV laseru jsou tyto výsledky nové a bylo by zapotřebí provést další a podrobnější výzkum.

V poslední části experimentu byla zjišťována korelace emisního signálu s akustickým pro vzorky s různou tvrdostí. Dobré korelace bylo dosaženo pro zelený laser. Konkrétně spolu dobře korelovala amplituda akustického signálu s poměrem sum plochy pod křivkou dvou zvolených emisních čar a také suma plochy pod křivkou prvního maxima akustického signálu opět s poměrem sum plochy pod křivkou dvou zvolených emisních čar.

Závěr

Cílem této práce bylo provést rešerši současné literatury, věnující se standardizaci signálu laserem buzeného plazmatu. Na základě provedené rešerše navrhnout experiment, provést LIBS analýzu, zpracování dat a poté zjistit korelaci charakteristických signálů.

První část této práce se věnuje teorii a literární rešerši tohoto tématu. Teoretická část obsahuje 4 kapitoly. V první kapitole je popsán princip spektroskopie a jsou zde stručně vysvětleny jednotlivé spektroskopické metody. Druhá kapitola se zabývá popisem metody LIBS, konkrétně principem této metody a složením aparatury. Dále je ve druhé kapitole vysvětlen vznik a vývoj plazmatu a popsány jeho vlastnosti. Třetí kapitola pojednává o způsobech analýzy získaných emisních spekter. Poslední kapitola teoretické části se zabývá stěžejním tématem této práce, kterým je standardizace emisního signálu. Pro standardizaci emisního signálu se využívá nějaký další charakteristický signál nebo parametr, který koreluje s emisním signálem. Rešerše literatury na standardizaci emisního signálu pomocí různých charakteristických signálů uvedených v této kapitole posloužila pro návrh experimentální části.

Experimentální část popsaná v kapitole 5 se zabývá studií akustického signálu za účelem zjištění jeho korelace s emisním signálem. V úvodu experimentální části je ve stručnosti popsána experimentální sestava používaná během výzkumu (kap. 5.1.). V další části jsou uvedeny měřené vzorky s jejich emisními spektry (kap. 5.2.).

Nejobsáhlejší část experimentu (kap. 5.3.) se zabývá studií akustického signálu. Vzhledem k malému množství vydaných publikací na toto téma bylo zapotřebí provést experiment úplně od začátku a provést tedy základní měření. Během základního měření se porovnávaly dva způsoby zobrazení akustického signálu, a to z pohledu frekvenčního spektra a časového průběhu okamžité amplitudy akustického signálu. Pro vyhodnocování dalšího měření byl zvolen časový průběh okamžité amplitudy, který byl snazší pro zpracování a interpretaci dat. V další části základního výzkumu byl zjišťován vliv různého experimentálního nastavení na amplitudu akustického signálu. Data interpretovaná v této části výzkumu poskytla lepší pohled na pochopení akustického signálu a také pomohla stanovit vhodnou optimalizaci experimentálního nastavení pro další měření. Po získání základních dat byla v další části provedena studie na zjištění vztahu mezi vzniklým průměrem kráteru a akustickým signálem. Výsledky z této studie jsou uvedené v kap. 5.3.3. V předposlední části byly pozorovány změny akustického

signálu na vzorcích, které měly stejné chemické složení a lišily se pouze v tvrdosti. Z výsledků uvedených v kap. 5.3.4. lze konstatovat, že i u těchto vzorků jsou vidět rozdíly mezi jednotlivými signály, ale s určitým omezením.

Poslední část experimentu se zabývá zjišťováním korelace mezi akustickým a emisním signálem, měřeným na vzorcích s různou tvrdostí. V této části bylo dosaženo dobré korelace pouze pro zelený laser. Výsledky z této studie jsou uvedeny v kapitole 5.4.

Do budoucna by bylo vhodné provést výzkum na zpracování a interpretaci frekvenčního spektra, u kterého lze pozorovat větší rozdíly mezi signály pro jednotlivé vzorky. Dále by bylo vhodné navrhnout experiment pro měření UV laserem, který poskytuje i v této práci zajímavé výsledky, ale by bylo potřeba je podložit podrobnějším výzkumem a zaměřit se u něho na případnou korelaci, která v tomto výzkumu vyšla v podobě antikorelace.

Literatura

- [1] NOVOTNÁ, R., ŠILHA, T. a TRÁVNÍČEK, Z. *Spektrální metody studia chemických látek*. Olomouc, 2011, 107 s. Učební text. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta.
- [2] TREJBALOVÁ, I. a ŠMEJKAL, P. *Spektroskopické vlastnosti látek* [online]. [cit. 2021-02-17].
Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/~kudch/main/JPD3/navody2007/5prezentacespektroskopie.pdf>
- [3] HURST, G. S., a kol. *Spectroscopy*. In: Encyclopedia Britannica [online]. [cit. 2021-02-17].
Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/spectroscopy>
- [4] HOLUB, D. *Kombinace metod laserové spektroskopie pro chemickou analýzu* [online]. Brno, 2020, 78 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Pavel Pořízka. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/192374>.
- [5] FUKA, J. a HAVELKA, B. *I. Optika (fyzikální kompendium)*. Praha:Státní pedagogické nakladatelství, 1961.
- [6] JÍRA, R. *Optická emisní spektroskopie bariérového výboje* [online]. Brno, 2012, 39 s. Bakalářská práce. Masarykova univerzita Brno, přírodovědecká fakulta, Ústav fyzikální elektroniky. Vedoucí práce Pavel Šťáhel. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/dt55d/Jira_BP.pdf.
- [7] *Obtaining Astronomical Spectra - Spectrographs* [online]. [cit. 2021-02-23]. Dostupné z: <https://www.atnf.csiro.au/outreach/education/senior/astrophysics/spectrographs.html>
- [8] MARTINEK, M. *Vybrané spektroskopické metody* [online]. [cit. 2021-02-24]. Liberec, 2012. Dostupné z: https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/1673/mod_resource/content/0/Vybran%C3%A9%20spektroskopick%C3%A9%20metody%20a%20Raman%20%28Michal%20Martinek%29.pdf
- [9] MICHALČÁKOVÁ, I. *Spektroskopické metody charakterizace materiálů (UV/VIS, FTIR)* [online]. Zlín, 2008, 39 s. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav fyziky a materiálového inženýrství. Vedoucí práce Barbora Lapčíková. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10563/7690>.
- [10] *IR a UV/VIS spektroskopie* [online]. [cit. 2021-02-25]. Dostupné z: <http://physics.ujep.cz/~mkormund/P219/NanoMataChar-prednaska3.pdf>
- [11] HEJSKOVÁ, V. *UV/VIS spektrofotometrie a možnosti jejího využití v rámci vzdělávání učitelů chemie* [online]. Praha, 2016, 107 s. Diplomová práce. Univerzita Karlova, Pedagogická fakulta, Katedra chemie a didaktiky chemie. Vedoucí práce Hana Kotoučová. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/20.500.11956/75582>.
- [12] *Metody atomové spektrometrie* [online]. [cit. 2021-02-26]. Dostupné z: https://web.vscht.cz/~koplikr/6_FA_atomová_spektrometrie.pdf
- [13] *XPS/UPS, Auger* [online]. [cit. 2021-02-26]. Dostupné z: https://fch.upol.cz/skripta/zfcm_pred/8_XPS_UPS_Auger.pdf
- [14] MATĚJKA, P. *Moderní analytické metody pro nanotechnologie* [online]. [cit. 2021-02-26]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010359/07-Fotoelektronova-spektroskopie.pdf?redirected>
- [15] *Atomová absorpční spektroskopie (AAS)* [online]. [cit. 2021-02-26]. Dostupné z: https://fch.upol.cz/skripta/zfcm_pred/9_AAS.pdf

- [16] *Atomová spektrometrie* [online]. [cit. 2021-02-26]. Dostupné z: [https://web.vscht.cz/~koplikr/Atomová spektrometrie.pdf](https://web.vscht.cz/~koplikr/Atomová%20spektrometrie.pdf)
- [17] ČERNÁ, S. *Vliv atmosféry na laserovou ablaci materiálů* [online]. Brno, 2020, 62 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Pavel Pořízka. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/192375>.
- [18] PRŮCHA, L. *Hlubkové profilování metodou spektrometrie laserem buzeného mikroplazmatu* [online]. Brno, 2016, 77 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Pavel Pořízka. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/59575>.
- [19] MIZIOLEK, A. W., PALLESCHI, V. a SCHECHTER, I. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006, 620 s. ISBN 9780521852746.
- [20] *Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS)* [online]. [cit. 2021-03-19]. Dostupné z: <http://libs.ceitec.cz/files/281/224.pdf>
- [21] SALEH, B. E. A. a TEICH, M. C. *Fundamentals of Photonics*. Wiley, 1991, 947 s. ISBN 9780471839651.
- [22] BUDAY, J. *Optomechanická konstrukce pro zobrazování laserem buzeného plazmatu* [online]. Brno, 2019, 104 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Pavel Pořízka. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/179528>.
- [23] NOVOTNÝ, J. *Dálkově řízená laserová spektroskopie (rLIBS)*. Brno, 2012, 97 s. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Jozef Kaiser. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/18045>.
- [24] LIŠKA, M. *Optické sešity - Interferometrie: Šířka spektrální čáry* [online]. [cit. 2021-03-26]. Dostupné z: <http://physics.fme.vutbr.cz/files/vyuka/OptickeSesity/Interferometrie/I12SirkaSpektralniCary.pdf>
- [25] SCHIFFER, Š. *Způsoby korekce a standardizace signálu v laserové spektroskopii* [online]. Brno, 2018, s. 86. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Pavel Pořízka. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/138031>
- [26] CRISTOFORETTI, G. a kol. *Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion*. Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy. Elsevier B.V., 2010, vol. 65, no. 1, s. 86–95. DOI: 10.1016/j.sab.2009.11.005
- [27] HAHN, D. W. a OMENETTO N. *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: Review of basic diagnostics and plasmaparticle interactions: Still-challenging issues within the analytical plasma community*. Applied Spectroscopy. 2010, vol. 64, no. 12, s. 335–366. DOI: 10.1366/000370210793561691
- [28] TOGNONI, E. a kol. *A numerical study of expected accuracy and precision in Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma*. Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy. 2007, vol. 62, no. 12, s. 1287–1302. DOI: 10.1016/j.sab.2007.10.005
- [29] ARAGÓN, C. a AGUILERA, J.A. *Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods*. Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy. 2008, vol. 63, no. 9, s. 893–916. DOI: 10.1016/j.sab.2008.05.010

- [30] CREMERS, D. A. a RADZIEMSKI L. a J. *Handbook of Breakdown Spectroscopy*. Wiley, 2006. ISBN 9780470092996.
- [31] CHEN, G. a YEUNG, E. S. *Acoustic Signal as an Internal Standard for Quantitation in Laser-Generated Plumes*. Analytical Chemistry. 1988, vol. 60, no. 20, s. 2258–2263. DOI: 10.1021/ac00171a020
- [32] ANABITARTE, F. a RODRÍGUEZ-COBO, L. *Normalization of LIBS spectra using a plastic optical fiber light collector and acoustic sensor device*. Applied Optics. 2012, vol. 51, no. 34, s. 8306–8314. DOI: 10.1364/AO.51.008306
- [33] ZOROV, N. B. a kol. *A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction*. Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy. Elsevier B.V., 2010, vol. 65, no. 8, s. 642–657. DOI: 10.1016/j.sab.2010.04.009
- [34] GRIM, J. *Spektroskopie fotoionizačního přechodu neutrálního atomu vápníku emitovaného laserovou ablací*. 2020, Vysoké učení technické v Brně [online]. Brno, 2020, 59 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Ondřej Číp. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/192381>
- [35] CHIDE, B. a kol. *Listening to laser sparks : a link between Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, acoustic measurements and crater morphology*. Spectrochimica Acta Part B. Elsevier, 2020, vol. 153, s. 50–60. DOI: 10.1016/j.sab.2019.01.008
- [36] RUSSO, E. R. a kol. *Simultaneous 3-dimensional elemental imaging with LIBS and LA-ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2014, vol. 29, no 7, s. 1141–1308. DOI: 10.1039/C4JA00066H
- [37] BAI, X. a kol. *Morphology and characteristics of laser-induced aluminum plasma in argon and in air: A comparative study*. Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy. Elsevier B.V., 2015, vol. 113, s. 158–166. DOI: 10.1016/j.sab.2015.09.023
- [38] CORSI, Michela a kol. *Effect of laser-induced crater depth in laser-induced breakdown spectroscopy emission features*. Applied Spectroscopy. 2005, roč. 59, č. 7, s. 853–860. ISSN 00037028. DOI: 10.1366/0003702054411607
- [39] CHALÉARD, C. a kol. *Correction of matrix effects in quantitative elemental analysis with laser ablation optical emission spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1997, vol. 12, no. 2, s. 183–188. DOI: 10.1039/A604456E
- [40] BAI, X. a kol. *Experimental study of laser-induced plasma: Influence of laser fluence and pulse duration*. Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy. 2013, vol. 87, s. 27–35. DOI: 10.1016/j.sab.2013.05.019
- [41] GRAVEL, Y. a BOUDREAU, D. *Study by focused shadowgraphy of the effect of laser irradiance on laser-induced plasma formation and ablation rate in various gases*. Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy. Elsevier B.V., 2009, vol. 64, no. 1, s. 56–66. DOI: 10.1016/j.sab.2008.10.037
- [42] MURDOCH, N a kol. *Laser-induced breakdown spectroscopy acoustic testing of the Mars 2020 microphone*. Planetary and Space Science. 2019, roč. 165, s. 260–271. DOI: 10.1016/j.pss.2018.09.009
- [43] *Citlivost mikrofonu* [online]. [cit. 2021-05-12]. Dostupné z: <http://neumann.cz/?id=333>

Seznam zkratek

AAS	Atomová absorpční spektrometrie, z angl. Atomic absorption spectrometry
AES	Atomová emisní spektroskopie, z angl. Atomic emission spectroscopy
CCD	Charge-coupled Device
CF-LIBS	Bezkalibrační analýza LIBS, z angl. Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
EMCCD	Electron Multiplying Charge-coupled Device
ESCA	Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu, z angl. Electron spectroscopy for chemical analysis
ETA	Elektrotermická atomizace, z angl. Electrothermal atomization
FAAS	Plamenová atomová absorpční spektroskopie, z angl. Flame Atomic Absorption Spectroscopy
iCCD	Intensified Charge-coupled Device
ICP-AES	Atomová emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem, z angl. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
ICP-MS	Atomová hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, z angl. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer
IR	Infračervená spektroskopie, z angl. Infrared Radiation
LIBS	Spektroskopie laserem buzeného plazmatu, z angl. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
LIP	Laserem indukovaná plazma, z angl. Laser-induced plasma
LOD	Limit detekce, z angl. Limit of detection
LTE	Lokální termodynamická rovnováha, z angl. Local Thermodynamic Equilibrium
NMR	Nukleární magnetická rezonanční spektroskopie, z angl. Nuclear Magnetic Resonance
PES	Fotoelektronová spektroskopie, z angl. Photoelectron spectroscopy
RTG	Rentgenové záření
sCMOS	Scientific Complementary metal-oxide-semiconductor
TE	Termodynamická rovnováha, z angl. Thermodynamic Equilibrium
UPS	Ultrafialová fotoelektronová spektroskopie, z angl. Ultraviolet photoelectron spectroscopy
UV	Ultrafialové, z angl. Ultraviolet
UV-VIS	Ultrafialovo-viditelná spektroskopie, z angl. Ultraviolet-visible spectroscopy
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie, z angl. X-ray photoelectron spectroscopy
XRF	Rentgenofluorescenční spektroskopie, z angl. X-ray fluorescence